

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

09/11/72/14

PCT

NOTIFICATION CONCERNANT LA  
TRANSMISSION DE DOCUMENTS

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

United States Patent and Trademark  
Office  
(Box PCT)  
Crystal Plaza 2  
Washington, DC 20231  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

en sa qualité d'office élu

Date d'expédition (jour/mois/année) 14 septembre 1998 (14.09.98)
---

Demande internationale no PCT/BE97/00008	Date du dépôt international 21 janvier 1997 (21.01.97)
---	---

Déposant UCB, S.A. etc
---------------------------

Le Bureau international transmet ci-joint le nombre de copies indiqué ci-après des documents suivants:

copie de la traduction en langue anglaise du rapport d'examen préliminaire international (article 36.3)a))

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse no de télecopieur: (41-22) 740.14.35	Fonctionnaire autorisé Lazar Joseph Panakal no de téléphone: (41-22) 338.83.38
--	--

**THIS PAGE**

**TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS**  
**BEST AVAILABLE COPY**

**PCT**

**NOTIFICATION DE L'ENREGISTREMENT  
D'UN CHANGEMENT**

(règle 92bis.1 et  
instruction administrative 422 du PCT)

**Date d'expédition (jour/mois/année)**  
25 mai 1998 (25.05.98)

**Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL**

**Destinataire:**

DEBLED, Thierry  
UCB, S.A.  
Dépt. D.T.B.  
33, rue d'Anderlecht  
B-1620 Drogenbos  
BELGIQUE

**Référence du dossier du déposant ou du mandataire**  
30.35.WO

**NOTIFICATION IMPORTANTE**

**Demande internationale no**  
PCT/BE97/00008

**Date du dépôt international (jour/mois/année)**  
21 janvier 1997 (21.01.97)

**1. Les renseignements suivants étaient enregistrés en ce qui concerne:**

le déposant  l'inventeur  le mandataire  le représentant commun

Nom et adresse  UCB, S.A. Avenue Louise 326 B-1050 Bruxelles BELGIQUE	Nationalité (nom de l'Etat) BE	Domicile (nom de l'Etat) BE
	no de téléphone	
	no de télécopieur	
	no de télécopieur	

**2. Le Bureau international notifie au déposant que le changement indiqué ci-après a été enregistré en ce qui concerne:**

la personne  le nom  l'adresse  la nationalité  le domicile

Nom et adresse  UCB, S.A. Allée de la Recherche 60 B-1070 Bruxelles BELGIQUE	Nationalité (nom de l'Etat) BE	Domicile (nom de l'Etat) BE
	no de téléphone	
	no de télécopieur	
	no de télécopieur	

**3. Observations complémentaires, le cas échéant:**

**4. Une copie de cette notification a été envoyée:**

<input checked="" type="checkbox"/> à l'office récepteur	<input type="checkbox"/> aux offices désignés concernés
<input type="checkbox"/> à l'administration chargée de la recherche internationale	<input checked="" type="checkbox"/> aux offices élus concernés
<input type="checkbox"/> à l'administration chargée de l'examen préliminaire international	<input type="checkbox"/> autre destinataire:

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse  no de télécopieur (41-22) 740.14.35	Fonctionnaire autorisé:  S. De Michiel  no de téléphone (41-22) 338.83.38
---	---

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## BEST AVAILABLE COPY EN MATIÈRE DE BREVETS

PCT

## NOTIFICATION D'ELECTION

(règle 61.2 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

United States Patent and Trademark  
Office  
(Box PCT)  
Crystal Plaza 2  
Washington, DC 20231  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

en sa qualité d'office élu

Date d'expédition (jour/mois/année) 11 août 1997 (11.08.97)
--

Demande internationale no PCT/BE97/00008	Référence du dossier du déposant ou du mandataire 30.35.WO
---	---

Date du dépôt international (jour/mois/année) 21 janvier 1997 (21.01.97)	Date de priorité (jour/mois/année) 25 janvier 1996 (25.01.96)
---	--

Déposant SERVANTE, Alastair, Hugh etc
--

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:

dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

29 juillet 1997 (29.07.97)

dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

2. L'élection  a été faite n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombelettes 1211 Genève 20, Suisse no de télécopieur: (41-22) 740.14.35	Fonctionnaire autorisé S. De Michiel no de téléphone: (41-22) 338.83.38
--	---

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 30.35.WO	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/BE97/00008	International filing date ( <i>day/month/year</i> ) 21 January 1997 (21.01.1997)	Priority date ( <i>day/month/year</i> ) 25 January 1996 (25.01.1996)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC B41M 1/30, 7/00, 5/00		
Applicant	UCB, S.A.	

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of <u>4</u> sheets, including this cover sheet.
<input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).  These annexes consist of a total of <u>5</u> sheets.
3. This report contains indications relating to the following items:  I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report II <input type="checkbox"/> Priority III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 29 July 1997 (29.07.1997)	Date of completion of this report 02 March 1998 (02.03.1998)
Name and mailing address of the IPEA/EP European Patent Office D-80298 Munich, Germany Facsimile No. 49-89-2399-4465	Authorized officer Telephone No. 49-89-2399-0

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/BE97/00008

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.):

the international application as originally filed.

the description, pages 1, 3-12, as originally filed,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
pages 2, 2 bis, filed with the letter of 19 January 1998 (19.01.1998),  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

the claims, Nos. \_\_\_\_\_, as originally filed,  
Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
Nos. 1-15, filed with the letter of 19 January 1998 (19.01.1998),  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_, as originally filed,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

the description, pages \_\_\_\_\_

the claims, Nos. \_\_\_\_\_

the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3.  This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.  
PCT/BE 97/00008

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

## 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-15	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-15	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-15	YES
	Claims		NO

## 2. Citations and explanations

The film defined by the new main claim 1 is not disclosed in prior art. In particular the film is not included in the prior art comprising films containing a photopolymerisable layer, these layers essentially containing a photoinitiator. The presence of a photoinitiator would prevent its use as a film printable with UV inks.

The problem to be solved concerns the insufficient adhesive force of the radiation-hardened ink on any, in particular plastic, base material. The solution to the problem is achieved by the deposit of a layer comprising essentially a water-dispersible polymer and an ethylenically unsaturated compound selected among polyfunctional acrylates resulting from the esterification of polyol by (meth)acrylic acid or polyallyl derivatives. The monomer is capable of reacting with the unsaturated compounds in the ink which penetrate the surface layer. This reaction and cross-linking of the layer generate the final resistant product.

This problem of the defective adhesive force of a photopolymerisable ink on a plastic base material and the solution to the problem by depositing a layer containing a

**THIS PAGE BL.**

polymer based on acrylates and unsaturated compounds (cinnamic acid) is already described in document D1, which represents the closest prior art. This document does not mention the use of an aqueous dispersion nor the use of monomers selected among polyfunctional acrylates and/or polyallyl derivatives. Neither this document nor the other prior art documents give any indication concerning the possibility of using other monomers to replace the cinnamic acid and/or an advantage resulting from the use of aqueous dispersions in a method for producing printed films. The films as per the main claim and the methods for making a printed film as per the present independent claim 12 are novel and inventive over prior art. The same arguments apply, with such modifications as the circumstances may require, to independent claims 13 to 15.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re patent application of :  
ALASTAIR HUGH SERVANTE ET AL. : Attorney Docket No.  
292/30.35.37  
Serial No. 09/117,214 :  
Filed July 24, 1998 : Corresponding to  
PRINTABLE FILM : PCT/BE97/00008  
: filed January 21, 1997

**COVER LETTER FOR TRANSLATION OF INTERNATIONAL**  
**APPLICATION**

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

Applicants' attorney has received the Notification of Acceptance of Application Under 35 U.S.C. 371 and 37 CFR 1.494 or 1.495 mailed September 22, 1998, which indicates that the PTO has received a translation of the International application into English. However, as noted in the transmittal letter filed July 24, 1998 by the undersigned attorney, item 6 thereof, a translation of the International application into English was not furnished. Enclosure E with the transmittal letter is an English translation of the amended International application.

Accordingly, Applicants are submitting herewith an English translation of the International application as filed, along with

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

the required processing fee of \$130.00 for the late filing of this translation.

Respectfully submitted,

ALASTAIR HUGH SERVANTE ET AL.

By:

  
Michael R. Davis  
Registration No. 25,134  
Attorney for Applicants

MRD/jk  
Washington, D.C.  
Telephone No. (202) 721-8200

October 20, 1998

Attachment(s)

**THIS PAGE BLANK (USPS10)**

## Printable film

## DESCRIPTION

The present invention relates to an improved printable film having good ink adhesive properties and relates more particularly to an improved printable film having good adhesive properties when used with radiation curable ink.

In recent years, diversification of printed products has required printing on a wider variety of materials in sheets; for example, papers, synthetic papers, polymer films such as thermoplastic resin films, metallic foils, metallized sheets, etc. These printed items are printed by methods such as by offset printing, gravure, flexography, screen process printing and letterpress printing. In these printing methods, a method which uses radiation curable ink has recently become popular because radiation curable inks cure rapidly, and the printing method which uses radiation curable ink is of superior handling. Radiation curable inks are known to be useful in the printing of packaging, labels and non absorbing printing materials. Radiation curable printing inks typically contain unsaturated acrylates, polyesters, photoinitiators, and additives. In electron beam cured inks however, the photoinitiators may be omitted.

After deposition of the radiation curable ink on the printable item, the print is exposed to radiation and hardens within a fraction of a second. Printing speeds up to 300 m/min are attained during continuous printing. At present, there is a great demand for sheet-like printable items.

In printing methods, the printing sheet requires sheet running properties, anti-blocking properties, producing uniform spread of the ink over the surface of the sheet, as well as antistatic properties. Besides these generally required properties, in printing methods which use radiation curable ink, the printing sheet requires in particular the property of adhering strongly to radiation cured ink.

In particular, radiation curable ink printed polymer films, intended for use as labels, for example in the bottle labelling market, should be resistant to both freezing water conditions (i.e. storage in coolers or ice buckets for 24 hours) and boiling water conditions (i.e. pasteurization by immersion in water at 95°C for up to 1 hour).

However, the above listed materials formed in sheets, especially polymer films do not sufficiently adhere to radiation curable ink after printing and curing, especially in these extreme conditions. Accordingly the printed and radiation cured ink has a problem in the fact that the printed and radiation cured ink separates from the polymer film.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Therefore, a printable film which has superior adhesion to the radiation curable ink, even in extreme conditions, is required.

The present invention has the above-described problems in mind, and an object of this invention is therefore to provide a printable film, particularly a 5 printable polymer film, which has the superior properties required of printable films, and particularly has superior adhesive properties with radiation cured ink.

Accordingly, the present invention, provides a printable film comprising a substrate and at least a surface layer which covers at least one face of the substrate and which comprises a water dispersible polymer and an ethylenically unsaturated 10 compound.

Suitable substrates, which can be used in this invention, are polymer films, especially polyolefin films, papers, synthetic papers, woven fabrics, nonwoven fabrics, ceramic sheets, metallic plates, and multilayer composite sheets formed by combination of said materials. For printable film intended for use as labels, 15 polyolefin films are preferred, especially oriented polypropylene films, and still more preferred is an oriented polypropylene film according to the European Patent Application 202812.

In the present specification, the expression "printable film" denotes a film which is capable to be directly inked, i.e. a film of which the surface layer is strong 20 enough to resist the pull of the tacky ink, otherwise areas of the surface layer may be pulled away from the surface, giving a defect known as picking.

The expression "at least a surface layer" denotes a layer which covers at least one face of the substrate listed above. This surface layer comprises a water dispersible polymer, for example a water dispersible acrylic or urethane polymer. In 25 the present specification, an "acrylic polymer" means a (co)polymer obtained by the free-radical addition polymerization of at least one (meth)acrylic type monomer and optionally of other vinylic or allylic compounds. It is essential that this acrylic polymer should be able to provide a smooth film-formed and reasonably open surface.

30 A wide variety of acrylic polymers are able to fulfill this requirement. Suitable acrylic polymers are homopolymers of (meth)acrylic acid or alkyl (meth)acrylate, the alkyl radical having 1 to 10 carbon atom, or copolymers of two or more of the said (meth)acrylic type monomer and optionally of other vinylic or allylic compounds.

35 As said above, a water dispersible urethane polymer may also suitably be used. As with the acrylic polymer, it is essential that this urethane polymer should be able to provide a smooth film-formed and reasonably open surface.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

A wide variety of urethane polymers are able to fulfill this requirement. Suitable urethane polymers are for example the reaction product of an isocyanate-terminated polyurethane prepolymer formed by reacting at least an excess of an organic polyisocyanate, an organic compound containing at least two isocyanate-reactive groups and an isocyanate-reactive compound containing anionic salt functional groups (or acid groups which may be subsequently converted to such anionic salt groups) or non-ionic groups and an active hydrogen-containing chain extender.

The surface layer comprises also an ethylenically unsaturated compound. The ethylenically unsaturated compound is selected to be miscible in the wet stage in the aqueous phase and to be compatible in the dry stage with the water dispersible polymer itself. Consequently, the ethylenically unsaturated compound acts as a plasticiser for the surface layer once hardened allowing the easy penetration of the radiation curable ink thereto.

The ethylenically unsaturated compound must also be able, when the printed film is submitted to radiations in order to cure the ink, to react with the unsaturated components of the ink which has penetrated into the surface layer. This reaction between the ethylenically unsaturated compounds of the surface layer and the unsaturated compounds of the radiation curable ink forms chemical bonds between those compounds and simultaneously crosslinks the surface layer, thereby generating the final resistant product.

Preferably, the ethylenically unsaturated compound contains 1 to 10 ethylenical bonds per molecule and still more preferably 2 to 5 ethylenical bonds per molecule.

Suitable ethylenically unsaturated compounds are the ester derivatives of a,b-ethylenically unsaturated acids, such as acrylic or methacrylic acids, itaconic or citraconic acids, maleic or fumaric acids, etc. with polyols or alkoxylated polyols. The suitable polyols include saturated aliphatic diols such as ethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, propylene glycol, dipropylene glycol, tripropylene glycol, butylene glycols, neopentyl glycol, 1,3- and 1,4-butane diols, 1,5-pentane diol, 1,6-hexanediol and 2-methyl-1,3 propanediol. Glycerol, 1,1,1-trimethylolpropane, bisphenol A and its hydrogenated derivatives may also be used. The suitable alkoxylated polyols include the ethoxylated or propoxylated derivatives of the polyols listed above.

Examples of ethylenically unsaturated compounds which can be used according to the invention are polyfunctional acrylates such as difunctional acrylates, such as 1,4-butane diol diacrylate, 1,6-hexane diol diacrylate, neopentyl

**THIS PAGE BLANK (USPS)**

glycol diacrylate, triethylene glycol diacrylate, polyethylene glycol diacrylate, tripropylene glycol diacrylate, 2,2-dionol diacrylate, bisphenol A diacrylate, etc., trifunctional acrylates such as pentaerythritol triacrylate, trimethylolpropane triacrylate, etc., tetrafunctional acrylates, etc.

5 It is to be understood that the methacrylate derivatives corresponding to these acrylate derivatives could also be used.

Moreover, it has been found that polyallyl derivatives such as tetraallyloxyethane are also suitable. Preferably ethoxylated trimethylolpropane triacrylate (EBECRYL 1160 from UCB CHEMICALS) is used.

10 The amount of the ethylenically unsaturated compound can be of from about 2 to about 90 % by weight of the acrylic polymer, and preferably is from about 2 to about 15% (in the present specification, all percentages are dry weight based).

15 In order to improve the hardness and/or water resistance of the surface layer deposited on the film and consequently, of the finished product, a crosslinking agent may advantageously be added to the surface layer. However, it is to be noted that such a crosslinking agent should be chosen so as the surface layer, once hardened, allows the easy penetration of the radiation curable ink thereto.

20 Coordinating metal ligands which can form stable coordinated structures with carboxy or carbonyl functionality perfectly fulfill this requirement. Ammonium zirconium carbonate (stabilised or not) is particularly preferred. The amount of the crosslinking agent can be up to 5 % by weight of the acrylic polymer, and preferably is from 1 to 5 % by weight of the acrylic polymer.

25 The surface layer can contain all other additional agents, if necessary, for preventing the blocking of one sheet to another, and for improving the sheet running property, antistatic property, nontransparency property, etc. These additional agents are generally added in a total amount not exceeding about 40% by weight of the acrylic polymer. As said additional agent, for example, a pigment such as polyethylene oxide, silica, silica gel, clay, talc, diatomaceous earth, calcium 30 carbonate, calcium sulfate, barium sulfate, aluminium silicate, synthetic zeolite, alumina, zinc oxide, titanium oxide, lithopone, satin white, etc. and cationic, anionic and nonionic antistatic agents, etc. may be used.

According to the present invention, the surface layer may be applied as an aqueous dispersion at about 0.5 to about 2.5 g/m<sup>2</sup> on the substrate by the method 35 of roll coating, blade coating, spray coating, air knife coating, rod bar coating, reverse gravure, etc. on the substrate and then dried, for example, in a hot air oven.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

After the drying step, the surface layer comprises thus the water dispersible polymer, smoothly crosslinked by the crosslinking agent and, included in the acrylic polymer matrix, the ethylenically unsaturated compound.

As said above, this allows the easy penetration of the radiation curable ink  
5 into the surface layer as well as its subsequent reaction with the ethylenically unsaturated compound.

Before applying the surface layer, the surface of the substrate can be first pretreated in a conventional manner with a view to improve its adhesiveness. For  
10 this purpose, it is possible, for example, to pretreat the substrate by the corona effect but it should be understood that all known techniques aiming at improving the surface of a sheet-like item with a view of the application of a composition, may be suitable.

It has been observed that in certain cases, the surface layer contemplated herein do not adhere well to film surfaces even when the later have been subjected  
15 to well-known pretreatment operations such as, for example, treatment by corona discharge, flame, or oxidizing chemicals. It has been found, however, that the use of primers intermediate between the substrate and the surface layer provides a high level of adherence.

Indeed, in applying coating layer, to a polyolefin film substrate it is generally  
20 desirable first to apply an intermediate primer or anchor coating layer to the substrate to ensure adequate adhesion between the substrate and subsequently applied coating layer. Although a film according to the invention may be utilized as such a substrate per se (for example, a nonprimed printable film according to the invention is able to resist the freezing water conditions), it is preferred to utilise as a  
25 substrate for a subsequently applied layer a film to the receptive surface(s) of which has been applied a primer or anchor coating layer.

Advantageously, the film comprises thus further a primer layer between the substrate and the surface layer(s).

As examples of suitable primers, polyethylene imine or polyurethane  
30 acrylate primers crosslinked by isocyanate, epoxy, aziridine or silane derivatives may be cited.

The primer resin may be applied by conventional coating techniques - for example, by a gravure roll coating method. The resin is conveniently applied as a dispersion or as a solution. Economically it would be preferable to apply the resin  
35 as a dispersion in water. Aqueous dispersion techniques have the added advantage that there is no residual odour due to the solvent present which is generally the case when an organic solvent is used. However, when using aqueous techniques it

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

is usually necessary to heat the film a higher temperature to dry off the dispersant than with systems using an organic solvent or dispersant. Furthermore, the presence of a surfactant, which is generally used to improve the dispersion of the coating in water, tend to reduced the adhesion between the resin and the base film.

5 Thus, it is also possible to apply the resin from an organic solvent or dispersant. Examples of suitable organic solvent include alcohols, aromatic hydrocarbon solvents, such as xylene, or mixtures of such solvents as is appropriate.

10 A reverse face of the substrate, namely a face not covered by the surface layer, can be covered with a pressure-sensitive adhesive layer which consists of a commonly used pressure-sensitive adhesive agent. Furthermore, if necessary, a releasing film or sheet consisting of a releasing agent, can cover the pressure-sensitive adhesive layer. This laminate comprising the printing sheet according to the invention can be used as an adhesive label which may be affixed to most types of surface.

15 Another aspect of the invention concerns thus a printable film intended for labels comprising a substrate of which only one face is coated with a surface layer and of which the other face is coated with a pressure-sensitive adhesive layer which is itself covered with a releasing film or sheet.

20 Another aspect of the present invention relates to a process for the manufacture of a printable film comprising the step of coating at least one side of a substrate with an aqueous dispersion comprising a water dispersible polymer and an ethylenically unsaturated compound and optionally a crosslinking agent and/or conventional additives, and comprising further the step of drying the coating so obtained.

25 Advantageously, the process of manufacture of a printable film comprises before the step of coating at least one face of the substrate, a further pretreatment step of the substrate (such as corona discharge treatment) and still more advantageously a step of priming of the substrate with a primer.

30 In a particular embodiment directed to the preparation of labels, only one face of said substrate is coated with a surface layer and the one face-coated substrate so obtained is coated with a pressure-sensitive adhesive or in a variant, the pressure-sensitive adhesive may be transferred from a release liner with which the coated substrate is combined.

35 Another object of the present inventions concerns a printed film comprising a substrate of which at least one face is coated with a surface layer comprising a water dispersible polymer and an ethylenically unsaturated compound, said coated face of the substrate being printed by conventional methods such as offset printing,

**THIS PAGE BLANK (SERIAL)**

gravure, flexography, screen process printing and letterpress printing using radiation curable ink and subsequently radiation cured.

Ink formulations for radiation curing contains generally pigments, vehicle, solvent and additives. The solvents in these systems are low-viscosity monomers, 5 capable of reacting themselves (i.e., used as reactive diluents). The vehicle is usually composed of a resin derived from unsaturated monomers, prepolymers or oligomers such as acrylates derivatives which are able to react with the ethylenically unsaturated compound of the surface layer. For a UV ink, the "additives" contain a large amount of photoinitiators which respond to the photons 10 of UV light to start the system reacting.

A UV ink formulation may be generalized as:

pigment	15-20%
prepolymers	20-35%
vehicle	10-25%
15 photoinitiators	2-10%
other additives	1-5%.

For an electron beam curable ink, the "additives" contain generally no photoinitiator.

The low viscosity monomers, sometimes termed diluents, are capable of 20 chemical reactions which result in their becoming fully incorporated into the ultimate polymer matrix.

The vehicle provides the "hard resin" portion of the formulation. Typically, these are derived from synthetic resins such as for example, urethanes, epoxides, 25 polyesters which have been modified by reaction with compounds bearing ethylenic groups such as for instance (meth)acrylic acid, hydroxyethyl(meth)acrylate, reaction product of caprolactone with unsaturated compound bearing a hydroxyl group, and the like.

Appropriate adjustments could be made in the selection of the prepolymers and monomers used in order to achieve the required viscosities for the different 30 methods of application.

Another aspect of the invention relates to a process for the manufacture of a printed film comprising the steps of

- a) coating a substrate with an aqueous dispersion comprising a water dispersible polymer and an ethylenically unsaturated compound;
- 35 b) drying the coating so obtained;
- c) inking the dried coating with radiation-curable ink;
- d) curing the ink with UV or EB radiations.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

It is to be noted that the different steps of this process may be effected in the same conditions (speed, costs, ...) as with conventional surface layer.

Finally, the invention concerns also a printed film as obtained by inking a printable film according to the invention, and especially a printed label so obtained.

5 The following Examples are given for the purpose of illustrating the present invention.

In these Examples, the determination of certain characteristic values was carried out in accordance with the methods described below.

10 The adhesion of the radiation cured ink to the film in boiling water conditions (simulating pasteurization) is controlled according to the following procedures.

A) A stirred waterbath is heated to 95°C. Once the temperature remains stable, the sample of the printed film to be tested is immersed into the water. After 45 minutes, the sample is removed from the waterbath and scratched with 15 moderate pressure with a coin held square to the surface of the sample. The loss of print is reported as "pass" or "fail" wherein "pass" means no loss of print and "fail" means noticeable loss of print.

B) The sample is removed from the waterbath at 95°C after 45 minutes as described in A.

20 An adhesive tape is applied on the sample and then the adhesive tape is quickly removed. In this way, the properties of the ink which is printed on the printing sheet are observed.

The surface percentage of ink removed (visual estimation) is reported.

25 The adhesion of the radiation cured ink to the film in freezing water conditions (simulating ice chest immersion) is controlled according to the following procedure.

A waterbath containing a mixture of ice and water (50:50) is cooled to 0°C. Once the temperature remains stable, the sample of the printed film to be tested is immersed into the water.

30 After 24 hours, the sample is removed from the waterbath and scratched with moderate pressure with a coin held square to the surface of the sample. The loss of print is reported as "pass" or "fail" in the same manner as described above.

#### Example 1

35 A corona discharge treated polypropylene film of 50 mm thickness is primed on one face at 0.2 g/m<sup>2</sup> with a polyurethane acrylate to which an isocyanate crosslinker is added prior to coatings. The primed face of the substrate is subsequently overcoated, at 1.0 g/m<sup>2</sup> and by reverse gravure, with an aqueous dispersion

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

containing 21.0 kg of an aliphatic polyester based polyurethane (DAOTAN VTW 1238 from HOECHST; solids content 50%) which represents 80.8% (dry weight) of the aqueous dispersion, 0.9 kg of tripropylene glycol diacrylate (solids content 100%; 7% (dry weight) of the aqueous dispersion), 1.1 kg of ammonium zirconium carbonate (solids content 20%; 1.7% (dry weight) of the aqueous dispersion), 4.3 kg of colloidal silica (LUDOX HS40 from DU PONT; solid content 30%; 10% (dry weight) of the aqueous dispersion) and 0.65 kg of silica gel as antiblocking agent (GASIL HP 250 from CROSFIELD; solids content 10%; 0.5% (dry weight) of the aqueous dispersion).

10 The coated film is then dried in a hot air oven.  
The coated film so obtained is then printed in a screen printing process with RSP series ink (from NORCOTE), at 12 g/m<sup>2</sup>.  
The printed film so obtained is then UV cured with a medium pressure mercury vapour lamp (120 W/cm) at 12.2 m/min.

15 The printed film finally obtained is tested according to the method given above. The results are reported in Table 1.

Comparative Example A  
A corona discharge treated polypropylene film (but not primed) of 50 mm thickness, is printed and then cured as described in Example 1.

20 The printed film finally obtained is tested according to the method given above. The results are reported in Table 1.

Comparative Example B  
A printed film is prepared exactly as described, at Example 1, except that the aqueous dispersion does not contain tripropylene glycol diacrylate.

25 The printed film finally obtained is tested according to the method given above. The results are reported in Table 1.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

TABLE 1

Example	Boiling water condition		Freezing water condition
	Scratch test	% ink removal	
1	Pass	0%	Pass
A*	Fail	~ 95%	Fail
B*	Fail	60%	Fail

\*: by way of comparison

These results show that the printable film according to the invention produces  
 5 highly desirable properties with respect to adhesion of the radiation curable ink to  
 the substrate. Especially, the influence of the presence of the surface layer may be  
 noted from the comparison between examples A and B and the influence of the  
 ethylenically unsaturated compound may be noted from the comparison between  
 examples B and 1.

10 Example 2

A printed film is prepared exactly as described at example 1, except that the  
 ethylenically unsaturated compound is replaced with triacrylate of ethoxylated  
 trimethylpropane (EBECRYL 1160 from UCB, S.A.).

15 Example 3

A printed film is prepared exactly as described at example 1, except that the  
 urethane polymer is replaced with an anionic acrylic polymer (NEOCRYL XK-90  
 from ZENECA).

Example 4 to 6

Printed films are prepared exactly as described at example 2, except that the  
 20 urethane polymer is replaced respectively with an anionic acrylic polymer  
 (NEOCRYL XK-90 from ZENECA) (example 4), with a styrene acrylic copolymer  
 (GLASCOL LE 31 from ALLIED COLLOIDS) (example 5) and with another anionic  
 acrylic polymer (NEOTAC A-572 from ZENECA) (example 6).

25 The printed films obtained at examples 2 to 6 are tested according to the method  
 given above and the results are reported in Table 2.

**THIS PAGE BLANK (USPS)**

TABLE 2

Example	<u>Boiling water condition</u>		<u>Freezing water condition</u>
	<u>Scratch test</u>	<u>% ink removal</u>	
2	Pass	0	Pass
3	Pass	0	Pass
4	Pass	0	Pass
5	Pass	0	Pass
6	Pass	0	Pass

These results show that a wide variety of surface layer and ethylenically unsaturated compounds may be used.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## CLAIMS

1. Printable film comprising a substrate and at least a surface layer, said layer covering at least one face of said substrate and consisting essentially of 10 to 98 % in weight of a water-dispersible polymer and 2 to 90 % in weight of an ethylenically unsaturated compound selected from polyfunctional acrylates resulting from the esterification of a polyol with (meth)acrylic acid or polyallyl derivatives.
2. Printable film according to claim 1, characterised in that the substrate is selected from the group consisting of polymer films, polyolefin films, papers, synthetic papers, woven fabrics, nonwoven fabrics, ceramic sheets, metallic fibre sheets, metallized sheets (film), metallic foils, metallic plates, and multilayer composite sheets formed by combination of said materials.
3. Printable film according to claim 2, characterised in that the substrate is an oriented polypropylene film.
4. Printable film according to anyone of claims 1 to 3, characterised in that the water dispersible polymer consists essentially of a homopolymer of (meth)acrylic acid or alkyl (meth)acrylate, the alkyl radical having 1 to 10 carbon atom, or a copolymer of two or more of said monomers or optionally of other vinylic or allylic compounds.
5. Printable film according to anyone of claims 1 to 3, characterised in that the water dispersible polymer is a urethane or urethane acrylate polymer.
6. Printable film according to anyone of claims 1 to 5, characterised in that said surface layer comprises further a crosslinking agent in an amount of from 1 to 5 % by weight of the water dispersible polymer.
7. Printable film according to anyone of claims 1 to 6, further comprising, between said substrate and said surface layer(s), a primer layer.
8. Printable film according to anyone of claims 1 to 7, characterised in that only one face is coated with a surface layer and in that the reverse face of the substrate is covered with a pressure-sensitive adhesive layer.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

9. Process for the manufacture of a printable film according to anyone of claims 1 to 8, comprising the step of coating at least one side of the substrate with an aqueous dispersion comprising the water dispersible polymer and the ethylenically unsaturated compound and comprising further the step of 5 drying the coating so obtained.
10. Process according to claim 9, characterised in that the aqueous dispersion comprises further a crosslinking agent.
- 10 11. Process according to anyone of claims 9 or 10, characterised in that it comprises a further step of priming of the substrate, before applying said aqueous dispersion.
- 15 12. Process for the manufacture of a printed film comprising the steps of
  - a) coating a substrate with an aqueous dispersion comprising a water dispersible polymer and an ethylenically unsaturated compound selected from polyfunctional acrylates resulting from the esterification of a polyol with (meth)acrylic acid or polyallyl derivatives;
  - b) drying the coating so obtained;
  - 20 c) inking the dried coating with a radiation curable ink;
  - d) curing the ink with UV or EB radiations.
- 25 13. Printed film obtained by inking a printable film according to anyone of claim 1 to 8 by means of a radiation curable ink and by curing the said ink by means of radiations.
14. Label obtained by inking of a printable film according to claim 8, with a radiation curable ink and by curing of said ink with radiations, said film being combined before or after printing with a pressure sensitive adhesive layer and 30 to a release film.
15. Container, in particular bottle, labelled with a label according to claim 14.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**ABSTRACT**

The invention relates to printable films comprising a substrate and at least a surface layer, said layer covering at least one face of said substrate and comprising a water-dispersible polymer and an ethylenically unsaturated compound; to a 5 process for the manufacture of such films; to printed films and especially to printed labels obtained from such printable films.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

15. Récipient, en particulier une bouteille, étiquetée au moyen d'une étiquette selon la revendication 14.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>B41M 1/30, 7/00, 5/00</b>		A1	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 97/27064</b> (43) Date de publication internationale: 31 juillet 1997 (31.07.97)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/BE97/00008</p> <p>(22) Date de dépôt international: 21 janvier 1997 (21.01.97)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 96870004.7 25 janvier 1996 (25.01.96) EP (34) Pays pour lesquels la demande régionale ou internationale a été déposée: AT etc.</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): UCB, S.A. [BE/BE]; Avenue Louise 326, B-1050 Bruxelles (BE).</p> <p>(72) Inventeurs; et</p> <p>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): SERVANTE, Alastair, Hugh [GB/GB]; "Seareach", Bowness-on-Solway, Carlisle, Cumbria CA5 5AF (GB). POWER, Gary [GB/GB]; 6 Pine Terrace, Silloth, Cumbria CA5 DT (GB). MARSHALL, Colin [GB/GB]; "Sebastian", Plaskets lane, Wigton, Cumbria CA7 9ES (GB).</p> <p>(74) Mandataire: DEBLED, Thierry; UCB, S.A., Dépt. D.T.B., 33, rue d'Anderlecht, B-1620 Drogenbos (BE).</p>		<p>(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, brevet ARIPO (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p><b>Publiée</b> Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</p>	

(54) Title: FILM APPROPRIATE FOR PRINTING

(54) Titre: FILM APTE A ETRE IMPRIME

(57) Abstract

This invention relates to printable films comprising a substrate and at least one surface layer, said layer covering at least one face of said substrate and comprising a water-dispersible polymer and an ethylenically unsaturated compound; a process for manufacturing such films; the printed films and in particular printed labels obtained from such printable films.

(57) Abrégé

L'invention concerne des films imprimables comprenant un substrat et au moins une couche superficielle, ladite couche recouvrant au moins une face dudit substrat et comprenant un polymère dispersable dans l'eau et un composé éthyléniquement insaturé; un procédé de fabrication de tels films; les films imprimés et spécialement, des étiquettes imprimées obtenues à partir de tels films imprimables.

**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publient des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brésil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lituanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

Film apte à être imprimé.

#### DESCRIPTION

La présente invention concerne un film imprimable amélioré possédant de bonnes propriétés d'adhésion de l'encre et concerne plus particulièrement, un 5 film imprimable amélioré possédant de bonnes propriétés d'adhésion lorsqu'il est employé avec une encre durcissable par rayonnement.

Ces dernières années, la diversification des produits imprimés a requis l'impression d'une plus large variété de matériaux en feuilles; par exemple, les papiers, les papiers synthétiques, les films polymères comme les films en 10 résine thermoplastique, les feuilles métalliques, les feuillets métallisés, etc. Ces articles imprimés sont imprimés par des méthodes comme l'impression offset, la gravure, la flexographie, l'impression par sérigraphie et l'impression typographique. Dans ces procédés d'impression, un procédé utilisant l'encre durcissable par rayonnement est récemment devenu populaire, 15 car les encres durcissables par rayonnement durcissent rapidement, et le procédé d'impression qui emploie l'encre durcissable par rayonnement est plus aisé à mettre en oeuvre. Les encres durcissables par rayonnement sont réputées utiles dans l'impression d'emballages, d'étiquettes et de matériaux d'impression non absorbants. Les encres durcissables par rayonnement 20 contiennent typiquement des acrylates insaturés, des polyesters, des photoinitateurs et des additifs. Dans les encres durcies par faisceau d'électrons, cependant, les photoinitateurs peuvent être omis.

Après dépôt de l'encre durcissable par rayonnement sur l'article à imprimer, l'épreuve est exposée au rayonnement et durcit en une fraction de 25 seconde. Des vitesses d'impression jusqu'à 300 m/min. sont atteintes durant une impression en continu. A présent, il existe une grande demande pour des articles imprimables en feuilles.

Dans les procédés d'impression, la feuille à imprimer doit posséder des propriétés de glissement, des propriétés antibloquantes, produire un 30 étalement uniforme de l'encre sur la surface de la feuille, aussi bien que posséder des propriétés antistatiques. A côté de ces propriétés généralement requises, dans les procédés d'impression qui emploient de l'encre durcissable par rayonnement, la feuille à imprimer doit présenter en particulier, une forte propriété d'adhésion de l'encre durcie par rayonnement.

35 En particulier, les films en polymère imprimés avec de l'encre durcissable par rayonnement, destinés à être employés comme étiquettes, par exemple dans le marché de l'étiquetage des bouteilles, doivent être

résistants à la fois aux conditions de congélation (entre autres lors de l'entreposage dans des réfrigérateurs ou des bacs à glace pendant 24 heures) et d'ébullition (entre autres lors de la pasteurisation par immersion dans l'eau à 95°C pendant jusqu'à 1 heure).

5 Cependant, les matériaux en feuilles énumérés ci-dessus, particulièrement les films de polymère, n'adhèrent pas suffisamment à l'encre durcissable par rayonnement après impression et durcissement, particulièrement dans ces conditions extrêmes. Par conséquent, l'encre imprimée et durcie par rayonnement connaît le problème qui réside dans le 10 fait que l'encre imprimée et durcie par rayonnement se sépare du film de polymère.

Dès lors, un film imprimable possédant une adhésion supérieure à l'encre durcissable par rayonnement, même dans des conditions extrêmes, serait très utile.

15 La présente invention consciente des problèmes décrits ci-dessus, a pour objet, par conséquent, de fournir un film imprimable, en particulier un film de polymère imprimable, qui a les propriétés supérieures requises pour les films imprimables, et en particulier, possède une propriété d'adhésion supérieure vis-à-vis de l'encre durcissable par rayonnement.

20 Par conséquent, la présente invention fournit un film imprimable comprenant un substrat et au moins une couche superficielle qui couvre au moins une face du substrat et qui comprend un polymère dispersable dans l'eau et un composé éthyléniquement insaturé.

Les substrats appropriés, qui peuvent être employés dans la présente 25 invention, sont les films de polymère, spécialement les films de polyoléfine, les papiers, les papiers synthétiques, les textiles tissés, les textiles non tissés, les feuilles de céramique, les plaques métalliques et les feuilles composites multicouches formées par combinaison desdits matériaux. Pour les films imprimables destinés à être employés comme étiquettes, les films de 30 polyoléfine sont préférés, particulièrement les films en polypropylène orienté et avec avantage un film en polypropylène orienté selon la demande de brevet européen 202 812.

Dans la présente description, l'expression "film imprimable" désigne un film que l'on peut directement encrer, c'est-à-dire un film dont la couche 35 superficielle est suffisamment solide pour résister à la traction de l'encre qui sèche, sinon des portions de la couche superficielle peuvent être arrachées de la surface, provoquant des défauts appelés piqûres.

L'expression "au moins une couche superficielle" désigne une couche qui recouvre au moins une face d'un substrat indiqué ci-avant. Cette couche superficielle comprend un polymère dispersable dans l'eau, comme par exemple un polymère acrylique ou uréthane dispersable dans l'eau. Dans la présente 5 description, un "polymère acrylique" signifie un (co)polymère obtenu par la polymérisation par addition radicalaire d'au moins un monomère du type (méth)acrylique et optionnellement, d'autres composés vinyliques ou allyliques. Il est essentiel que ce polymère acrylique soit capable de produire une surface de film sous forme lisse et raisonnablement ouverte.

10 Une grande variété de polymères acryliques sont capables de remplir cette condition. Des polymères acryliques adéquats sont les homopolymères de l'acide (méth)acrylique ou du (méth)acrylate d'alkyle, le radical alkyle comptant de 1 à 10 atomes de carbone, ou des copolymères de deux (ou plus) monomères dudit type (méth)acrylique et, optionnellement, d'autres composés 15 vinyliques ou allyliques.

Comme expliqué ci-dessus, un polymère d'uréthane dispersable dans l'eau peut également convenir. Comme le polymère acrylique, il est essentiel que ce polymère d'uréthane soit capable de produire une surface de film sous forme lisse et raisonnablement ouverte.

20 Une grande variété de polymères d'uréthane sont capables de remplir cette condition. Des polymères d'uréthane adéquats sont, par exemple, le produit de la réaction d'un prépolymère de polyuréthane terminé par un isocyanate, formé par réaction d'au moins un excès d'un polyisocyanate organique, d'un composé organique contenant au moins deux groupes réagissant 25 avec les isocyanates et d'un composé réagissant avec les isocyanates contenant des groupes fonctionnels sel anionique (ou des groupes acides qui peuvent par la suite être convertis en de tels groupes sel anionique) ou des groupes non ioniques et un extenseur de chaîne contenant de l'hydrogène actif.

30 La couche superficielle comprend aussi un composé éthyléniquement insaturé. Le composé éthyléniquement insaturé est choisi pour sa miscibilité dans la phase aqueuse à l'état humide et pour sa compatibilité à l'état sec avec le polymère dispersable dans l'eau lui-même. Par conséquent, le composé éthyléniquement insaturé joue le rôle d'un plastifiant pour la couche 35 superficielle une fois durcie, permettant une pénétration aisée dans celle-ci de l'encre durcissable par rayonnement.

Le composé éthyléniquement insaturé doit également être capable, lorsque le film imprimable est soumis au rayonnement afin de durcir l'encre,

de réagir avec les composés insaturés de l'encre qui a pénétré dans la couche superficielle.

Cette réaction entre les composés éthyléniquement insaturés de la couche superficielle et les composés insaturés de l'encre durcissable par 5 rayonnement forme des liaisons chimiques entre ces composés et, en même temps, réticule la couche superficielle, générant ainsi le produit résistant final.

Le composé éthyléniquement insaturé contient de préférence de 1 à 10 liaisons éthyléniques par molécule et avec avantage de 2 à 5 liaisons 10 éthyléniques par molécule.

Les composés éthyléniquement insaturés adéquats sont les dérivés ester d'acides  $\alpha,\beta$ -éthyléniquement insaturés, comme les acides acrylique ou méthacrylique, les acides itaconique ou citraconique, les acides maléique ou fumarique, etc., avec des polyols ou des polyols alkoxyrés.

15 Les polyols adéquats comprennent des diols aliphatiques saturés comme l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol, le triéthylèneglycol, le propylèneglycol, le dipropylèneglycol, le tripropylèneglycol, les butylèneglycols, le néopentylglycol, les 1,3- et 1,4-butanediols, le 1,5-pantanediol, le 1,6-hexanediol et le 2-méthyl-1,3-propanediol. Le 20 glycérol, le 1,1,1-triméthylolpropane, le bisphénol A et ses dérivés hydrogénés peuvent également être employés.

Les polyols alkoxyrés adéquats comprennent les dérivés éthoxylés ou propoxylés des polyols énumérés ci-dessus.

Des exemples de composés éthyléniquement insaturés qui peuvent être 25 utilisés suivant l'invention sont des acrylates polyfonctionnels comme des acrylates difonctionnels, comme le diacrylate de 1,4-butanediol, le diacrylate de 1,6-hexanediol, le diacrylate de néopentylglycol, le diacrylate de triéthylèneglycol, le diacrylate de polyéthylèneglycol, le diacrylate de tripropylèneglycol, le diacrylate de 2,2-dionol, le diacrylate de bisphénol 30 A, etc., des acrylates trifonctionnels comme le triacrylate de pentaérythritol, le triacrylate de triméthylolpropane, etc., des acrylates tétrafonctionnels, etc.

Il est bien entendu que les dérivés du méthacrylate correspondant à ces dérivés de l'acrylate peuvent également être utilisés.

35 De plus, il a été observé que des dérivés polyallyliques comme le tétraallyloxyéthane conviennent également. Le triacrylate de triméthylolpropane éthoxylé (EBECRYL 1160 de UCB CHEMICALS) est employé préférentiellement.

La quantité du composé éthyléniquement insaturé peut être d'environ 2 à environ 90% en poids du polymère acrylique, et est de préférence, d'environ 2 à environ 15% (dans la présente description, tous les pourcentages sont basés sur le poids sec).

5 En vue d'améliorer la dureté et/ou la résistance à l'eau de la couche superficielle déposée sur le film et, par conséquent, du produit fini, un agent de réticulation peut être utilement ajouté à la couche superficielle. Il faut cependant noter qu'un tel agent de réticulation doit être choisi de telle façon que la couche superficielle, une fois durcie, permette une 10 pénétration aisée de l'encre durcissable par rayonnement dans celle-ci.

Les ligands de métaux de coordination, qui peuvent former des structures coordonnées stables avec des fonctions carboxy ou carbonyle remplissent parfaitement cette condition. Le carbonate de zirconium et d'ammonium (stabilisé ou non) est particulièrement préféré. La quantité 15 d'agent de réticulation peut s'élever jusqu'à 5% en poids du polymère acrylique, et est de préférence, entre 1 et 5% en poids du polymère acrylique.

La couche superficielle peut contenir tout autre agent additionnel, si nécessaire, pour prévenir le blocage d'une feuille sur une autre, et pour 20 améliorer la propriété de glissement des feuilles, la propriété antistatique, la propriété de non-transparence, etc. Ces agents additionnels sont généralement ajoutés en une quantité totale ne dépassant pas environ 40% en poids du polymère acrylique. Comme dit agent additionnel, on peut utiliser, par exemple, un pigment comme l'oxyde de polyéthylène, la silice, le gel de 25 silice, la craie, le talc, la terre de diatomées, le carbonate de calcium, le sulfate de calcium, le sulfate de baryum, le silicate d'aluminium, une zéolite synthétique, l'alumine, l'oxyde de zinc, l'oxyde de titane, la lithopone, le blanc satin, etc. et les agents antistatiques cationiques, anioniques et non ioniques, etc.

30 Selon la présente invention, la couche superficielle peut être appliquée sur le substrat, sous forme d'une dispersion aqueuse d'environ 0,5 à environ 2,5 g/m<sup>2</sup> par le procédé de l'enduction par cylindres, de l'enduction par lames, de l'enduction par pulvérisation, de l'enduction par lame d'air, de l'enduction par barreau, de la gravure inverse, etc., et 35 ensuite séchée, par exemple dans un four à air chaud.

Après l'étape de séchage, la couche superficielle comprend donc le polymère dispersable dans l'eau, réticulé de manière uniforme par l'agent de

réticulation et, inclus dans la matrice de polymère acrylique, le composé éthyléniquement insaturé.

Comme expliqué ci-dessus, cela permet une pénétration aisée de l'encre durcissable par rayonnement dans la couche superficielle ainsi que sa 5 réaction ultérieure avec le composé éthyléniquement insaturé.

Avant d'appliquer la couche superficielle, la surface du substrat peut être préalablement traitée de façon classique en vue d'améliorer son adhérence. Pour cet usage, il est, par exemple, possible de prétraiter le substrat par effet corona, mais il est bien entendu que tous les procédés 10 connus visant à améliorer la surface d'un article en feuilles en vue de l'application d'une préparation, peuvent convenir.

Il a été observé que, dans certains cas, la couche superficielle dont il est question ici n'adhère pas bien aux surfaces des films, même lorsque ces derniers ont été soumis à des opérations bien connues de prétraitement 15 comme, par exemple, le traitement par décharge corona, par flamme, ou par produits chimiques oxydants. Il a été observé, cependant, que l'emploi de couches primaires intermédiaires entre le substrat et la couche superficielle permet d'obtenir un haut niveau d'adhérence.

En effet, lors de l'application de la couche d'enduction sur un 20 substrat de film de polyoléfine, il est généralement préférable d'appliquer d'abord une couche primaire intermédiaire, ou couche d'ancre de l'enduction, sur le substrat, pour assurer une adhésion adéquate entre le substrat et la couche d'enduction appliquée ultérieurement. Bien qu'un film suivant l'invention puisse en soi être utilisé comme un tel substrat (par 25 exemple, un film imprimable selon l'invention sans couche primaire est capable de résister à la congélation), il est préférable d'utiliser comme substrat pour une couche superficielle appliquée ultérieurement, un film sur la ou les surfaces duquel une couche d'enduction primaire ou d'ancre a été appliquée.

30 Le film comprend donc en outre, avec avantage, une couche primaire entre le substrat et la ou les couches superficielles.

On peut citer les primaires de polyéthylèneimine ou d'acrylate de polyuréthane, réticulées par dérivés isocyanate, époxy, aziridine ou silane comme exemples de primaires adéquats.

35 La résine primaire peut être appliquée par des techniques d'enduction classiques - par exemple, par un procédé de couchage par cylindre gravé. La résine est commodelement appliquée sous forme d'une dispersion ou d'une solution. Il serait économiquement préférable d'appliquer la résine sous

forme d'une dispersion dans l'eau. Les techniques de dispersion aqueuse ont l'avantage supplémentaire de ne pas donner lieu à des odeurs résiduelles dues au solvant présent, ce qui est généralement le cas lors de l'emploi de solvants organiques. Cependant, lors de l'emploi de techniques en phase aqueuse, il est généralement nécessaire pour sécher l'agent dispersant de chauffer le film à des températures plus élevées que dans les systèmes utilisant un solvant organique ou un dispersant. De plus, la présence d'un tensioactif, qui est généralement utilisé pour améliorer la dispersion du revêtement dans l'eau, a tendance à réduire l'adhésion de la résine sur le film de base. Il est donc également possible d'appliquer la résine à partir d'un solvant ou dispersant organique. Des exemples de solvants organiques acceptables comprennent les alcools, les solvants hydrocarbonés aromatiques, comme le xylène, ou des mélanges de ces solvants si nécessaire.

Une autre face du substrat, à savoir une face qui n'est pas couverte par la couche superficielle, peut être recouverte d'une couche adhésive sensible à la pression, qui consiste en un agent adhésif sensible à la pression couramment utilisé. De plus, si nécessaire, un film ou un feuillet, contenant un agent de séparation, peut couvrir la couche adhésive sensible à la pression. Ce laminât, comprenant la feuille imprimable selon l'invention, peut être employé comme étiquette collante pouvant être apposée sur la plupart des surfaces.

Un autre aspect de l'invention concerne donc un film imprimable conçu pour des étiquettes, comprenant un substrat dont une seule face est enduite d'une couche superficielle et dont l'autre face est enduite d'une couche adhésive sensible à la pression qui est elle-même recouverte d'un film ou d'une feuille de séparation.

Un autre aspect de la présente invention décrit un procédé de fabrication d'un film imprimable, comprenant l'étape d'enduction d'au moins un côté d'un substrat avec une dispersion aqueuse comprenant un polymère dispersable dans l'eau et un composé éthyléniquement insaturé, et optionnellement un agent de réticulation et/ou des additifs classiques, et comprenant ensuite l'étape de séchage du revêtement ainsi obtenu.

Le procédé de fabrication d'un film imprimable comprend avantageusement, avant l'étape d'enduction d'au moins une face du substrat, une étape de prétraitement supplémentaire du substrat (comme un traitement par décharge corona), et encore plus avantageusement, une étape de dépôt sur le substrat d'une couche primaire.

Dans une forme de réalisation particulière, orientée vers la préparation d'étiquettes, une seule face dudit substrat est enduite d'une couche superficielle, et le substrat enduit sur une face ainsi obtenu est enduit d'un adhésif sensible à la pression, ou, dans une variante, l'adhésif sensible à la pression peut être transféré d'une doublure de séparation avec laquelle le substrat enduit est combiné.

5 Un autre objet de la présente invention concerne un film imprimé comprenant un substrat dont au moins une face est enduite d'une couche superficielle comprenant un polymère dispersable dans l'eau et un composé éthyléniquement insaturé, ladite face enduite du substrat étant imprimée par 10 des procédés classiques comme l'impression offset, la gravure, la flexographie, la sérigraphie et la typographie, utilisant l'encre durcissable par rayonnement et ultérieurement, durcie par rayonnement.

15 Les formulations des encres durcissables par rayonnement contiennent généralement des pigments, un véhicule, un solvant et des additifs. Les solvants dans ces systèmes sont des monomères de faible viscosité, capables de réagir eux-mêmes (c'est-à-dire employés comme diluants réactifs). Le véhicule est habituellement composé d'une résine dérivée de monomères 20 insaturés, de prépolymères ou d'oligomères, tels que des dérivés d'acrylates qui sont capables de réagir avec le composé éthyléniquement insaturé de la couche superficielle. Pour une encre UV, les "additifs" contiennent une grande quantité de photoinitateurs qui répondent aux photons de la lumière UV pour démarrer la réaction du système.

Une formulation d'encre UV peut être généralisée comme suit:

25	pigment	15-20%
	prépolymères	20-35%
	véhicule	10-25%
	photoinitateurs	2-10%
	autres additifs	1-5% .

30 Pour une encre durcissable par faisceau d'électrons, les "additifs" ne comprennent généralement pas de photoinitateur.

Les monomères de faible viscosité, parfois appelés diluants, sont capables de réagir chimiquement, ce qui les amène à se retrouver entièrement incorporés dans la matrice polymérique finale.

35 Le véhicule fournit la portion de "résine dure" de la formulation. Typiquement, ils sont dérivés de résines synthétiques comme, par exemple, les uréthannes, les époxydes, les polyesters modifiés par réaction avec des composés portant des groupes éthyléniques, comme par exemple l'acide

(méth)acrylique, le (méth)acrylate d'hydroxyéthyle, le produit de la réaction de la caprolactone avec des composés insaturés portant un groupe hydroxyle, et les produits semblables.

Des ajustements appropriés peuvent être faits lors de la sélection des 5 prépolymères et des monomères employés, dans le but d'obtenir les viscosités requises pour les différents procédés d'application.

Un autre aspect de l'invention porte sur un procédé de fabrication d'un film imprimé comprenant les étapes de

- a) enduction d'un substrat par une dispersion aqueuse comprenant un 10 polymère dispersable dans l'eau et un composé éthyléniquement insaturé;
- b) séchage du revêtement ainsi obtenu;
- c) encrage du revêtement séché par l'encre durcissable par rayonnement;
- d) durcissement de l'encre par rayonnements UV ou faisceau d'électrons.

Il est à noter que les différentes étapes de ce procédé peuvent être 15 accomplies dans les mêmes conditions (vitesse, coûts, ...) que pour une couche superficielle classique.

Finalement, l'invention concerne également un film imprimé obtenu en encrant un film imprimable selon l'invention, et en particulier, une étiquette imprimée ainsi obtenue.

20 Les exemples suivants sont donnés dans le but d'illustrer la présente invention.

Dans ces exemples, la détermination de certaines valeurs caractéristiques a été menée en accord avec les procédés décrits ci-dessous.

25 L'adhésion de l'encre durcie par rayonnement au film dans des conditions d'ébullition (simulant la pasteurisation) est contrôlée selon les procédures suivantes:

- A) Un bain-marie sous agitation est chauffé à 95°C. Une fois la 30 température stabilisée, l'échantillon de film imprimé à tester est immergé dans l'eau. Après 45 minutes, l'échantillon est retiré du bain-marie et sa surface est grattée sous pression modérée avec une pièce tenue perpendiculairement à la surface de l'échantillon. La perte d'impression est rapportée comme "accepté" ou "rejeté", où "accepté" signifie qu'il n'y a pas de perte d'impression et "rejeté" signifie qu'il y a une perte significative d'impression.
- B) L'échantillon est retiré du bain-marie à 95°C après 45 minutes comme 35 décrit en A.

Une bande adhésive est appliquée sur l'échantillon puis rapidement enlevée. De cette façon, les propriétés de l'encre imprimée sur la feuille à imprimer sont observées.

Le pourcentage de la surface d'encre enlevée (estimation visuelle) est 5 noté.

L'adhésion au film de l'encre durcissable par rayonnement dans des conditions de congélation (simulant l'immersion dans un bac à glace) est contrôlée selon la procédure suivante.

Un bain-marie contenant un mélange d'eau et de glace (50:50) est 10 refroidi à 0°C. Une fois la température stabilisée, l'échantillon de film imprimé à tester est immergé dans l'eau.

Après 24 heures, l'échantillon est retiré du bain-marie et sa surface grattée sous pression modérée avec une pièce tenue perpendiculairement à la surface de l'échantillon. La perte d'impression est notée "accepté" ou 15 "rejeté" comme décrit ci-dessus.

#### EXEMPLE 1.

Un film de polypropylène, traité par décharge corona, de 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, reçoit sur une face une couche primaire à 0,2 g/ $\text{m}^2$  d'acrylate de polyuréthane auquel on ajoute un réticulant isocyanate avant enduction. La 20 face du substrat ayant reçu la couche primaire est ensuite recouverte, à 1,0 g/ $\text{m}^2$  et par gravure inverse, d'une dispersion aqueuse contenant 21,0 kg d'un polyuréthane à base de polyester aliphatique (DAOTAN VTW 1238 de HOECHST; teneur en solide 50%), représentant 80,8% (en poids sec) de la dispersion aqueuse, 0,9 kg de diacrylate de tripropylène glycol (teneur en 25 solide 100%; 7% (en poids sec) de la dispersion aqueuse), 1,1 kg de carbonate d'ammonium et de zirconium (teneur en solide 20%; 1,7% (en poids sec) de la dispersion aqueuse), 4,3 kg de silice colloïdale (LUDOX HS40 de DU PONT; teneur en solide 30%; 10% (en poids sec) de la dispersion aqueuse) et 0,65 kg 30 de gel de silice comme agent antibloquant (GASIL HP 250 de CROSFIELD; teneur en solide 10%; 0,5% (en poids sec) de la dispersion aqueuse).

Le film enduit est ensuite séché dans un four à air chaud.

Le film enduit ainsi obtenu est ensuite imprimé par un sérigraphie avec une encre de la série RSP (de NORCOTE), à 12 g/ $\text{m}^2$ .

Le film imprimé ainsi obtenu est ensuite durci aux UV au moyen d'une 35 lampe à vapeur de mercure à moyenne pression (120 W/cm) à 12,2 m/min.

Le film imprimé finalement obtenu est testé selon la procédure décrite ci-dessus. Les résultats sont donnés dans le tableau 1.

EXEMPLE COMPARATIF A.

Un film en polypropylène traité par décharge corona (mais sans couche primaire), de 50 µm d'épaisseur, est imprimé puis durci comme décrit dans l'exemple 1. Le film imprimé finalement obtenu est testé selon le procédé 5 décrit ci-dessus. Les résultats sont donnés dans le tableau 1.

EXEMPLE COMPARATIF B.

Un film imprimé est préparé exactement comme décrit dans l'exemple 1, sauf que la dispersion aqueuse ne contient pas de diacrylate de tripropylèneglycol.

10 Le film imprimé finalement obtenu est testé selon le procédé décrit ci-dessus. Les résultats sont donnés dans le tableau 1.

TABLEAU 1

Exemple	<u>Conditions d'ébullition</u>		<u>Conditions de</u> <u>congélation</u>
	<u>Test de grattage</u>	<u>% d'encre enlevée</u>	<u>Test de grattage</u>
1	accepté	0%	accepté
A*	refusé	95%	refusé
B*	refusé	60%	refusé

20 \* à titre de comparaison

Ces résultats montrent que le film imprimable selon l'invention possède des propriétés très intéressantes en ce qui concerne l'adhésion de l'encre durcissable par rayonnement sur le substrat. En particulier, l'influence de 25 la présence de la couche superficielle ressort de la comparaison entre les exemples A et B, et l'influence du composé éthyléniquement insaturé ressort de la comparaison entre les exemples B et 1.

EXEMPLE 2.

Un film imprimé est préparé exactement comme décrit dans l'exemple 1, 30 sauf que le composé éthyléniquement insaturé est remplacé par du triacrylate de triméthylolpropane éthoxylé (EBECRYL 1160 d'UCB S.A.).

EXEMPLE 3.

Un film imprimé est préparé exactement comme décrit dans l'exemple 1, sauf que le polymère d'uréthane est remplacé par un polymère acrylique anionique (NEOCRYL XK-90 de ZENECA).

EXEMPLES 4 à 6.

5 Des films imprimés sont préparés exactement comme décrit dans l'exemple 2, sauf que le polymère d'uréthane est remplacé, respectivement, par un polymère acrylique anionique (NEOCRYL XK-90 de ZENECA) (exemple 4), un copolymère de styrène et d'acrylique (GLASCOL LE 31 d'ALLIED COLLOIDS) (exemple 5) et un autre polymère acrylique anionique (NEOTAC A-572 de ZENECA) 10 (exemple 6).

Les films imprimés obtenus dans les exemples 2 à 6 sont testés selon le procédé décrit ci-dessus et les résultats sont donnés dans le tableau 2.

TABLEAU 2

15	Exemple	<u>Conditions d'ébullition</u>		<u>Conditions de</u> <u>congélation</u>
		<u>Test de grattage</u>	<u>% d'encre enlevée</u>	<u>Test de grattage</u>
	2	accepté	0	accepté
	3	accepté	0	accepté
20	4	accepté	0	accepté
	5	accepté	0	accepté
	6	accepté	0	accepté

25 Ces résultats montrent qu'une grande variété de couches superficielles et de composés éthyléniquement insaturés peuvent être utilisés.

## REVENDICATIONS

1. Film imprimable comprenant un substrat et au moins une couche superficielle, ladite couche recouvrant au moins une face dudit substrat et consistant essentiellement en 10 à 98% en poids d'un polymère dispersable dans l'eau et 2 à 90% en poids d'un composé éthyléniquement insaturé, sélectionné parmi les acrylates polyfonctionnels résultant de l'estérification d'un polyol par l'acide (méth)acrylique ou des dérivés polyallyliques.
2. Film imprimable selon la revendication 1, caractérisé en ce que le substrat est sélectionné parmi le groupe comprenant les films de polymère, les films de polyoléfine, les papiers, les papiers synthétiques, les textiles tissés, les textiles non-tissés, les feuilles de céramique, les feuilles en fibre métallique, les feuilles (films) métallisé(e)s, les lames métalliques, les plaques métalliques, et les feuilles composites multicoches formées par combinaison desdits matériaux.
3. Film imprimable selon la revendication 2, caractérisé en ce que le substrat est un film de polypropylène orienté.
4. Film imprimable selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le polymère dispersable dans l'eau consiste essentiellement en un homopolymère d'acide (méth)acrylique ou de (méth)acrylate d'alkyle, le radical alkyle comprenant de 1 à 10 atomes de carbone, ou un copolymère de deux ou davantage desdits monomères, ou optionnellement d'autres composés vinyliques ou allyliques.
5. Film imprimable selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le polymère dispersable dans l'eau est un polymère d'uréthane ou d'acrylate d'uréthane.
6. Film imprimable selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que ladite couche superficielle comprend en outre un agent de réticulation en une quantité allant de 1 à 5% en poids du polymère dispersable dans l'eau.
7. Film imprimable selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, comprenant en outre, entre ledit substrat et ladite ou lesdites couches superficielles, une couche primaire.

8. Film imprimable selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'une seule face est enduite d'une couche superficielle et en ce que l'autre face du substrat est recouverte d'une couche adhésive sensible à la pression.
- 5 9. Procédé de fabrication d'un film imprimable selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, comprenant l'étape d'enduction d'au moins une face du substrat par une dispersion aqueuse comprenant le polymère dispersable dans l'eau et le composé éthyléniquement insaturé, et comprenant en outre l'étape de séchage du revêtement ainsi obtenu.
- 10 10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la dispersion aqueuse comprend de plus un agent de réticulation.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 ou 10, caractérisé en ce qu'il comprend une étape supplémentaire de dépôt d'une couche primaire sur le substrat, avant l'application de ladite dispersion aqueuse.
- 15 12. Procédé de fabrication d'un film imprimé, comprenant les étapes de
  - a) enduction d'un substrat par une dispersion aqueuse comprenant un polymère dispersable dans l'eau et un composé éthyléniquement insaturé, sélectionné parmi les acrylates polyfonctionnels résultant de l'estérification d'un polyol par l'acide (méth)acrylique ou des dérivés polyallyliques;
  - b) séchage du revêtement ainsi obtenu;
  - c) encrage du revêtement séché avec une encre durcissable par rayonnement;
  - d) durcissement de l'encre par un rayonnement UV ou un faisceau d'électrons.
- 20 25 13. Film imprimé obtenu par encrage d'un film imprimable selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, au moyen d'une encre durcissable par rayonnement et par durcissement de ladite encre au moyen de rayonnements.
14. Etiquette obtenu par encrage d'un film imprimable selon la revendication 8, au moyen d'une encre durcissable par rayonnement et par durcissement de ladite encre au moyen de rayonnements, ledit film étant combiné avant ou après l'impression, à une couche d'adhésif sensible à la pression et à un film détachable.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/BE 97/00008

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
FR 1381607 A	22-03-65	BE 639767 A GB 1042520 A		
EP 0410051 A	30-01-91	AU 617203 B AU 3893989 A DE 68926236 D DE 68926236 T US 5047286 A		21-11-91 28-02-91 15-05-96 05-12-96 10-09-91
US 3552986 A	05-01-71	CH 542888 A DE 1770825 A DE 1694930 A GB 1198259 A GB 1241823 A GB 1241824 A US 3551235 A US 3551246 A US 3551311 A US 3558387 A SE 340167 B		30-11-73 19-06-75 21-10-71 08-07-70 04-08-71 04-08-71 29-12-70 29-12-70 29-12-70 26-01-71 08-11-71
US 4564580 A	14-01-86	JP 1619732 C JP 2042212 B JP 60247637 A JP 4019543 B JP 60010245 A JP 2048104 B JP 60010243 A JP 1631107 C JP 2048105 B JP 60010244 A EP 0130804 A		30-09-91 21-09-90 07-12-85 30-03-92 19-01-85 24-10-90 19-01-85 26-12-91 24-10-90 19-01-85 09-01-85
EP 0142331 A	22-05-85	JP 60104387 A US 4551360 A		08-06-85 05-11-85
DE 4132484 C	18-02-93	EP 0535504 A JP 6234266 A		07-04-93 23-08-94

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No  
PCT/BE 97/00008

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 B41M1/30 B41M7/00 B41M5/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 B41M G03F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 1 381 607 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 22 Mars 1965 voir le document en entier ---	1,2,4,5, 7,9-11
X	EP 0 410 051 A (TOMOEGAWA PAPER CO LTD) 30 Janvier 1991 voir le document en entier ---	12,13
X	US 3 552 986 A (BASSEMIRO ROBERT W ET AL) 5 Janvier 1971 voir colonne 4, ligne 66 - colonne 5, ligne 4 --- -/-	12,13

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

1 Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  
6 Mai 1997

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

04.06.97

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Rasschaert, A

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Dem	Internationale No
PCT/BE 97/00008	

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 4 564 580 A (ICHIMURA KUNIHIRO ET AL) 14 Janvier 1986 * abstract* voir colonne 6, ligne 25 - ligne 28 voir colonne 8, ligne 57 - ligne 61 voir colonne 10, ligne 20 ---	1
A	EP 0 142 331 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD) 22 Mai 1985 voir le document en entier ---	6
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 098 (M-680), 31 Mars 1988 & JP 62 233294 A (NIPPON KOGAKU KK), 13 Octobre 1987, voir abrégé ---	13,14
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 177 (M-818), 26 Avril 1989 & JP 01 005887 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD), 10 Janvier 1989, voir abrégé ---	13,14
A	DE 41 32 484 C (GLUNZ A.G.) 18 Février 1993 voir le document en entier -----	13,14

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem. Internationale No  
PCT/BE 97/00008

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 1381607 A	22-03-65	BE 639767 A GB 1042520 A	
EP 0410051 A	30-01-91	AU 617203 B AU 3893989 A DE 68926236 D DE 68926236 T US 5047286 A	21-11-91 28-02-91 15-05-96 05-12-96 10-09-91
US 3552986 A	05-01-71	CH 542888 A DE 1770825 A DE 1694930 A GB 1198259 A GB 1241823 A GB 1241824 A US 3551235 A US 3551246 A US 3551311 A US 3558387 A SE 340167 B	30-11-73 19-06-75 21-10-71 08-07-70 04-08-71 04-08-71 29-12-70 29-12-70 29-12-70 26-01-71 08-11-71
US 4564580 A	14-01-86	JP 1619732 C JP 2042212 B JP 60247637 A JP 4019543 B JP 60010245 A JP 2048104 B JP 60010243 A JP 1631107 C JP 2048105 B JP 60010244 A EP 0130804 A	30-09-91 21-09-90 07-12-85 30-03-92 19-01-85 24-10-90 19-01-85 26-12-91 24-10-90 19-01-85 09-01-85
EP 0142331 A	22-05-85	JP 60104387 A US 4551360 A	08-06-85 05-11-85
DE 4132484 C	18-02-93	EP 0535504 A JP 6234266 A	07-04-93 23-08-94

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

Enclosure A

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : B41M 1/30, 7/00, 5/00		A1	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 97/27064</b> (43) Date de publication internationale: 31 juillet 1997 (31.07.97)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/BE97/00008		(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, brevet ARIPO (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(22) Date de dépôt international: 21 janvier 1997 (21.01.97)		(30) Données relatives à la priorité: 96870004.7 25 janvier 1996 (25.01.96) EP (34) Pays pour lesquels la demande régionale ou internationale a été déposée: AT etc.	
(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): UCB, S.A. [BE/BE]; Avenue Louise 326, B-1050 Bruxelles (BE).		Publiée Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.	
(72) Inventeurs; et		(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): SERVANTE, Alastair, Hugh [GB/GB]; "Seareach", Bowness-on-Solway, Carlisle, Cumbria CA5 5AF (GB). POWER, Gary [GB/GB]; 6 Pine Terrace, Silloth, Cumbria CA5 5DT (GB). MARSHALL, Colin [GB/GB]; "Sebastian", Plaskets lane, Wigton, Cumbria CA7 9ES (GB).	
(74) Mandataire: DEBLEED, Thierry; UCB, S.A., Dépt. D.T.B., 33, rue d'Anderlecht, B-1620 Drogenbos (BE).			

(54) Title: FILM APPROPRIATE FOR PRINTING

(54) Titre: FILM APTE A ETRE IMPRIME

## (57) Abstract

This invention relates to printable films comprising a substrate and at least one surface layer, said layer covering at least one face of said substrate and comprising a water-dispersible polymer and an ethylenically unsaturated compound; a process for manufacturing such films; the printed films and in particular printed labels obtained from such printable films.

## (57) Abrégé

L'invention concerne des films imprimables comprenant un substrat et au moins une couche superficielle, ladite couche recouvrant au moins une face dudit substrat et comprenant un polymère dispersable dans l'eau et un composé éthyléniquement insaturé; un procédé de fabrication de tels films; les films imprimés et spécialement, des étiquettes imprimées obtenues à partir de tels films imprimables.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Film apte à être imprimé.

ENCLOSURE G  
09/117213

## DESCRIPTION

La présente invention concerne un film imprimable amélioré possédant de bonnes propriétés d'adhésion de l'encre et concerne plus particulièrement, un 5 film imprimable amélioré possédant de bonnes propriétés d'adhésion lorsqu'il est employé avec une encre durcissable par rayonnement.

Ces dernières années, la diversification des produits imprimés a requis l'impression d'une plus large variété de matériaux en feuilles; par exemple, les papiers, les papiers synthétiques, les films polymères comme les films en 10 résine thermoplastique, les feuilles métalliques, les feuillets métallisés, etc. Ces articles imprimés sont imprimés par des méthodes comme l'impression offset, la gravure, la flexographie, l'impression par sérigraphie et l'impression typographique. Dans ces procédés d'impression, un procédé utilisant l'encre durcissable par rayonnement est récemment devenu populaire, 15 car les encres durcissables par rayonnement durcissent rapidement, et le procédé d'impression qui emploie l'encre durcissable par rayonnement est plus aisé à mettre en oeuvre. Les encres durcissables par rayonnement sont réputées utiles dans l'impression d'emballages, d'étiquettes et de matériaux d'impression non absorbants. Les encres durcissables par rayonnement 20 contiennent typiquement des acrylates insaturés, des polyesters, des photoinitateurs et des additifs. Dans les encres durcies par faisceau d'électrons, cependant, les photoinitateurs peuvent être omis.

Après dépôt de l'encre durcissable par rayonnement sur l'article à imprimer, l'épreuve est exposée au rayonnement et durcit en une fraction de 25 seconde. Des vitesses d'impression jusque 300 m/min. sont atteintes durant une impression en continu. A présent, il existe une grande demande pour des articles imprimables en feuilles.

Dans les procédés d'impression, la feuille à imprimer doit posséder des propriétés de glissement, des propriétés antibloquantes, produire un 30 étalement uniforme de l'encre sur la surface de la feuille, aussi bien que posséder des propriétés antistatiques. A côté de ces propriétés généralement requises, dans les procédés d'impression qui emploient de l'encre durcissable par rayonnement, la feuille à imprimer doit présenter en particulier, une forte propriété d'adhésion de l'encre durcie par rayonnement.

35 En particulier, les films en polymère imprimés avec de l'encre durcissable par rayonnement, destinés à être employés comme étiquettes, par exemple dans le marché de l'étiquetage des bouteilles, doivent être

THIS PAGE BLANK (USPTO)

résistants à la fois aux conditions de congélation (entre autres lors de l'entreposage dans des réfrigérateurs ou des bacs à glace pendant 24 heures) et d'ébullition (entre autres lors de la pasteurisation par immersion dans l'eau à 95°C pendant jusqu'à 1 heure).

5 Cependant, les matériaux en feuilles énumérés ci-dessus, particulièrement les films de polymère, n'adhèrent pas suffisamment à l'encre durcissable par rayonnement après impression et durcissement, particulièrement dans ces conditions extrêmes. Par conséquent, l'encre imprimée et durcie par rayonnement connaît le problème qui réside dans le 10 fait que l'encre imprimée et durcie par rayonnement se sépare du film de polymère.

Dès lors, un film imprimable possédant une adhésion supérieure à l'encre durcissable par rayonnement, même dans des conditions extrêmes, serait très utile.

15 La présente invention consciente des problèmes décrits ci-dessus, a pour objet, par conséquent, de fournir un film imprimable, en particulier un film de polymère imprimable, qui a les propriétés supérieures requises pour les films imprimables, et en particulier, possède une propriété d'adhésion supérieure vis-à-vis de l'encre durcissable par rayonnement.

20 Par conséquent, la présente invention fournit un film imprimable comprenant un substrat et au moins une couche superficielle qui couvre au moins une face du substrat et qui comprend un polymère dispersable dans l'eau et un composé éthyléniquement insaturé.

Les substrats appropriés, qui peuvent être employés dans la présente 25 invention, sont les films de polymère, spécialement les films de polyoléfine, les papiers, les papiers synthétiques, les textiles tissés, les textiles non tissés, les feuilles de céramique, les plaques métalliques et les feuilles composites multicouches formées par combinaison desdits matériaux. Pour les films imprimables destinés à être employés comme étiquettes, les films de 30 polyoléfine sont préférés, particulièrement les films en polypropylène orienté et avec avantage un film en polypropylène orienté selon la demande de brevet européen 202 812.

Dans la présente description, l'expression "film imprimable" désigne un film que l'on peut directement encrer, c'est-à-dire un film dont la couche superficielle est suffisamment solide pour résister à la traction de l'encre qui sèche, sinon des portions de la couche superficielle peuvent être arrachées de la surface, provoquant des défauts appelés piqûres.

**THIS PAGE BLANK (USPS),**

L'expression "au moins une couche superficielle" désigne une couche qui recouvre au moins une face d'un substrat indiqué ci-avant. Cette couche superficielle comprend un polymère dispersable dans l'eau, comme par exemple un polymère acrylique ou uréthane dispersable dans l'eau. Dans la présente 5 description, un "polymère acrylique" signifie un (co)polymère obtenu par la polymérisation par addition radicalaire d'au moins un monomère du type (méth)acrylique et optionnellement, d'autres composés vinyliques ou allyliques. Il est essentiel que ce polymère acrylique soit capable de produire une surface de film sous forme lisse et raisonnablement ouverte.

10 Une grande variété de polymères acryliques sont capables de remplir cette condition. Des polymères acryliques adéquats sont les homopolymères de l'acide (méth)acrylique ou du (méth)acrylate d'alkyle, le radical alkyle comptant de 1 à 10 atomes de carbone, ou des copolymères de deux (ou plus) monomères dudit type (méth)acrylique et, optionnellement, d'autres composés 15 vinyliques ou allyliques.

Comme expliqué ci-dessus, un polymère d'uréthane dispersable dans l'eau peut également convenir. Comme le polymère acrylique, il est essentiel que ce polymère d'uréthane soit capable de produire une surface de film sous forme lisse et raisonnablement ouverte.

20 Une grande variété de polymères d'uréthane sont capables de remplir cette condition. Des polymères d'uréthane adéquats sont, par exemple, le produit de la réaction d'un prépolymère de polyuréthane terminé par un isocyanate, formé par réaction d'au moins un excès d'un polyisocyanate organique, d'un composé organique contenant au moins deux groupes réagissant 25 avec les isocyanates et d'un composé réagissant avec les isocyanates contenant des groupes fonctionnels sel anionique (ou des groupes acides qui peuvent par la suite être convertis en de tels groupes sel anionique) ou des groupes non ioniques et un extenseur de chaîne contenant de l'hydrogène actif.

30 La couche superficielle comprend aussi un composé éthyléniquement insaturé. Le composé éthyléniquement insaturé est choisi pour sa miscibilité dans la phase aqueuse à l'état humide et pour sa compatibilité à l'état sec avec le polymère dispersable dans l'eau lui-même. Par conséquent, le composé éthyléniquement insaturé joue le rôle d'un plastifiant pour la couche 35 superficielle une fois durcie, permettant une pénétration aisée dans celle-ci de l'encre durcissable par rayonnement.

Le composé éthyléniquement insaturé doit également être capable, lorsque le film imprimable est soumis au rayonnement afin de durcir l'encre,

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

de réagir avec les composés insaturés de l'encre qui a pénétré dans la couche superficielle.

Cette réaction entre les composés éthyléniquement insaturés de la couche superficielle et les composés insaturés de l'encre durcissable par 5 rayonnement forme des liaisons chimiques entre ces composés et, en même temps, réticule la couche superficielle, générant ainsi le produit résistant final.

Le composé éthyléniquement insaturé contient de préférence de 1 à 10 liaisons éthyléniques par molécule et avec avantage de 2 à 5 liaisons 10 éthyléniques par molécule.

Les composés éthyléniquement insaturés adéquats sont les dérivés ester d'acides  $\alpha,\beta$ -éthyléniquement insaturés, comme les acides acrylique ou méthacrylique, les acides itaconique ou citraconique, les acides maléique ou fumarique, etc., avec des polyols ou des polyols alkoxyrés.

15 Les polyols adéquats comprennent des diols aliphatiques saturés comme l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol, le triéthylèneglycol, le propylèneglycol, le dipropylèneglycol, le tripropylèneglycol, les butylèneglycols, le néopentylglycol, les 1,3- et 1,4-butanediols, le 1,5-pantanediol, le 1,6-hexanediol et le 2-méthyl-1,3-propanediol. Le 20 glycérol, le 1,1,1-triméthylolpropane, le bisphénol A et ses dérivés hydrogénés peuvent également être employés.

Les polyols alkoxyrés adéquats comprennent les dérivés éthoxylés ou propoxylés des polyols énumérés ci-dessus.

25 Des exemples de composés éthyléniquement insaturés qui peuvent être utilisés suivant l'invention sont des acrylates polyfonctionnels comme des acrylates difonctionnels, comme le diacrylate de 1,4-butanediol, le diacrylate de 1,6-hexanediol, le diacrylate de néopentylglycol, le diacrylate de triéthylèneglycol, le diacrylate de polyéthylèneglycol, le diacrylate de tripropylèneglycol, le diacrylate de 2,2-dionol, le diacrylate de bisphénol 30 A, etc., des acrylates trifonctionnels comme le triacrylate de pentaérythritol, le triacrylate de triméthylolpropane, etc., des acrylates tétrafonctionnels, etc.

Il est bien entendu que les dérivés du méthacrylate correspondant à ces dérivés de l'acrylate peuvent également être utilisés.

35 De plus, il a été observé que des dérivés polyallyliques comme le tétraallyloxyéthane conviennent également. Le triacrylate de triméthylolpropane éthoxylé (EBECRYL 1160 de UCB CHEMICALS) est employé préférentiellement.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

La quantité du composé éthyléniquement insaturé peut être d'environ 2 à environ 90% en poids du polymère acrylique, et est de préférence, d'environ 2 à environ 15% (dans la présente description, tous les pourcentages sont basés sur le poids sec).

En vue d'améliorer la dureté et/ou la résistance à l'eau de la couche superficielle déposée sur le film et, par conséquent, du produit fini, un agent de réticulation peut être utilement ajouté à la couche superficielle. Il faut cependant noter qu'un tel agent de réticulation doit être choisi de telle façon que la couche superficielle, une fois durcie, permette une pénétration aisée de l'encre durcissable par rayonnement dans celle-ci.

Les ligands de métaux de coordination, qui peuvent former des structures coordonnées stables avec des fonctions carboxy ou carbonyle remplissent parfaitement cette condition. Le carbonate de zirconium et d'ammonium (stabilisé ou non) est particulièrement préféré. La quantité d'agent de réticulation peut s'élever jusqu'à 5% en poids du polymère acrylique, et est de préférence, entre 1 et 5% en poids du polymère acrylique.

La couche superficielle peut contenir tout autre agent additionnel, si nécessaire, pour prévenir le blocage d'une feuille sur une autre, et pour améliorer la propriété de glissement des feuilles, la propriété antistatique, la propriété de non-transparence, etc. Ces agents additionnels sont généralement ajoutés en une quantité totale ne dépassant pas environ 40% en poids du polymère acrylique. Comme dit agent additionnel, on peut utiliser, par exemple, un pigment comme l'oxyde de polyéthylène, la silice, le gel de silice, la craie, le talc, la terre de diatomées, le carbonate de calcium, le sulfate de calcium, le sulfate de baryum, le silicate d'aluminium, une zéolite synthétique, l'alumine, l'oxyde de zinc, l'oxyde de titane, la lithopone, le blanc satin, etc. et les agents antistatiques cationiques, anioniques et non ioniques, etc.

Selon la présente invention, la couche superficielle peut être appliquée sur le substrat, sous forme d'une dispersion aqueuse d'environ 0,5 à environ 2,5 g/m<sup>2</sup> par le procédé de l'enduction par cylindres, de l'enduction par lames, de l'enduction par pulvérisation, de l'enduction par lame d'air, de l'enduction par barreau, de la gravure inverse, etc., et ensuite séchée, par exemple dans un four à air chaud.

Après l'étape de séchage, la couche superficielle comprend donc le polymère dispersable dans l'eau, réticulé de manière uniforme par l'agent de

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

réticulation et, inclus dans la matrice de polymère acrylique, le composé éthyléniquement insaturé.

Comme expliqué ci-dessus, cela permet une pénétration aisée de l'encre durcissable par rayonnement dans la couche superficielle ainsi que sa 5 réaction ultérieure avec le composé éthyléniquement insaturé.

Avant d'appliquer la couche superficielle, la surface du substrat peut être préalablement traitée de façon classique en vue d'améliorer son adhérence. Pour cet usage, il est, par exemple, possible de prétraiter le substrat par effet corona, mais il est bien entendu que tous les procédés 10 connus visant à améliorer la surface d'un article en feuilles en vue de l'application d'une préparation, peuvent convenir.

Il a été observé que, dans certains cas, la couche superficielle dont il est question ici n'adhère pas bien aux surfaces des films, même lorsque ces derniers ont été soumis à des opérations bien connues de prétraitement 15 comme, par exemple, le traitement par décharge corona, par flamme, ou par produits chimiques oxydants. Il a été observé, cependant, que l'emploi de couches primaires intermédiaires entre le substrat et la couche superficielle permet d'obtenir un haut niveau d'adhérence.

En effet, lors de l'application de la couche d'enduction sur un 20 substrat de film de polyoléfine, il est généralement préférable d'appliquer d'abord une couche primaire intermédiaire, ou couche d'ancrage de l'enduction, sur le substrat, pour assurer une adhésion adéquate entre le substrat et la couche d'enduction appliquée ultérieurement. Bien qu'un film suivant l'invention puisse en soi être utilisé comme un tel substrat (par 25 exemple, un film imprimable selon l'invention sans couche primaire est capable de résister à la congélation), il est préférable d'utiliser comme substrat pour une couche superficielle appliquée ultérieurement, un film sur la ou les surfaces duquel une couche d'enduction primaire ou d'ancrage a été appliquée.

30 Le film comprend donc en outre, avec avantage, une couche primaire entre le substrat et la ou les couches superficielles.

On peut citer les primaires de polyéthylèneimine ou d'acrylate de polyuréthane, réticulées par dérivés isocyanate, époxy, aziridine ou silane comme exemples de primaires adéquats.

35 La résine primaire peut être appliquée par des techniques d'enduction classiques - par exemple, par un procédé de couchage par cylindre gravé. La résine est commodelement appliquée sous forme d'une dispersion ou d'une solution. Il serait économiquement préférable d'appliquer la résine sous

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

forme d'une dispersion dans l'eau. Les techniques de dispersion aqueuse ont l'avantage supplémentaire de ne pas donner lieu à des odeurs résiduelles dues au solvant présent, ce qui est généralement le cas lors de l'emploi de solvants organiques. Cependant, lors de l'emploi de techniques en phase aqueuse, il est généralement nécessaire pour sécher l'agent dispersant de chauffer le film à des températures plus élevées que dans les systèmes utilisant un solvant organique ou un dispersant. De plus, la présence d'un tensioactif, qui est généralement utilisé pour améliorer la dispersion du revêtement dans l'eau, a tendance à réduire l'adhésion de la résine sur le film de base. Il est donc également possible d'appliquer la résine à partir d'un solvant ou dispersant organique. Des exemples de solvants organiques acceptables comprennent les alcools, les solvants hydrocarbonés aromatiques, comme le xylène, ou des mélanges de ces solvants si nécessaire.

Une autre face du substrat, à savoir une face qui n'est pas couverte par la couche superficielle, peut être recouverte d'une couche adhésive sensible à la pression, qui consiste en un agent adhésif sensible à la pression couramment utilisé. De plus, si nécessaire, un film ou un feuillet, contenant un agent de séparation, peut couvrir la couche adhésive sensible à la pression. Ce laminat, comprenant la feuille imprimable selon l'invention, peut être employé comme étiquette collante pouvant être apposée sur la plupart des surfaces.

Un autre aspect de l'invention concerne donc un film imprimable conçu pour des étiquettes, comprenant un substrat dont une seule face est enduite d'une couche superficielle et dont l'autre face est enduite d'une couche adhésive sensible à la pression qui est elle-même recouverte d'un film ou d'une feuille de séparation.

Un autre aspect de la présente invention décrit un procédé de fabrication d'un film imprimable, comprenant l'étape d'enduction d'au moins un côté d'un substrat avec une dispersion aqueuse comprenant un polymère dispersable dans l'eau et un composé éthyléniquement insaturé, et optionnellement un agent de réticulation et/ou des additifs classiques, et comprenant ensuite l'étape de séchage du revêtement ainsi obtenu.

Le procédé de fabrication d'un film imprimable comprend avantageusement, avant l'étape d'enduction d'au moins une face du substrat, une étape de prétraitement supplémentaire du substrat (comme un traitement par décharge corona), et encore plus avantageusement, une étape de dépôt sur le substrat d'une couche primaire.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Dans une forme de réalisation particulière, orientée vers la préparation d'étiquettes, une seule face dudit substrat est enduite d'une couche superficielle, et le substrat enduit sur une face ainsi obtenu est enduit d'un adhésif sensible à la pression, ou, dans une variante, l'adhésif sensible à la pression peut être transféré d'une doublure de séparation avec laquelle le substrat enduit est combiné.

Un autre objet de la présente invention concerne un film imprimé comprenant un substrat dont au moins une face est enduite d'une couche superficielle comprenant un polymère dispersable dans l'eau et un composé éthyléniquement insaturé, ladite face enduite du substrat étant imprimée par des procédés classiques comme l'impression offset, la gravure, la flexographie, la sérigraphie et la typographie, utilisant l'encre durcissable par rayonnement et ultérieurement, durcie par rayonnement.

Les formulations des encres durcissables par rayonnement contiennent généralement des pigments, un véhicule, un solvant et des additifs. Les solvants dans ces systèmes sont des monomères de faible viscosité, capables de réagir eux-mêmes (c'est-à-dire employés comme diluants réactifs). Le véhicule est habituellement composé d'une résine dérivée de monomères insaturés, de prépolymères ou d'oligomères, tels que des dérivés d'acrylates qui sont capables de réagir avec le composé éthyléniquement insaturé de la couche superficielle. Pour une encre UV, les "additifs" contiennent une grande quantité de photoinitateurs qui répondent aux photons de la lumière UV pour démarrer la réaction du système.

Une formulation d'encre UV peut être généralisée comme suit:

25	pigment	15-20%
	prépolymères	20-35%
	véhicule	10-25%
	photoinitateurs	2-10%
	autres additifs	1-5% .

30 Pour une encre durcissable par faisceau d'électrons, les "additifs" ne comprennent généralement pas de photoinitateur.

Les monomères de faible viscosité, parfois appelés diluants, sont capables de réagir chimiquement, ce qui les amène à se retrouver entièrement incorporés dans la matrice polymérique finale.

35 Le véhicule fournit la portion de "résine dure" de la formulation. Typiquement, ils sont dérivés de résines synthétiques comme, par exemple, les uréthannes, les époxydes, les polyesters modifiés par réaction avec des composés portant des groupes éthyléniques, comme par exemple l'acide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(méth)acrylique, le (méth)acrylate d'hydroxyéthyle, le produit de la réaction de la caprolactone avec des composés insaturés portant un groupe hydroxyle, et les produits semblables.

Des ajustements appropriés peuvent être faits lors de la sélection des 5 prépolymères et des monomères employés, dans le but d'obtenir les viscosités requises pour les différents procédés d'application.

Un autre aspect de l'invention porte sur un procédé de fabrication d'un film imprimé comprenant les étapes de

- a) enduction d'un substrat par une dispersion aqueuse comprenant un 10 polymère dispersable dans l'eau et un composé éthyléniquement insaturé;
- b) séchage du revêtement ainsi obtenu;
- c) encrage du revêtement séché par l'encre durcissable par rayonnement;
- d) durcissement de l'encre par rayonnements UV ou faisceau d'électrons.

Il est à noter que les différentes étapes de ce procédé peuvent être 15 accomplies dans les mêmes conditions (vitesse, coûts, ...) que pour une couche superficielle classique.

Finalement, l'invention concerne également un film imprimé obtenu en encrant un film imprimable selon l'invention, et en particulier, une étiquette imprimée ainsi obtenue.

20 Les exemples suivants sont donnés dans le but d'illustrer la présente invention.

Dans ces exemples, la détermination de certaines valeurs caractéristiques a été menée en accord avec les procédés décrits ci-dessous.

25 L'adhésion de l'encre durcie par rayonnement au film dans des conditions d'ébullition (simulant la pasteurisation) est contrôlée selon les procédures suivantes:

- A) Un bain-marie sous agitation est chauffé à 95°C. Une fois la 30 température stabilisée, l'échantillon de film imprimé à tester est immergé dans l'eau. Après 45 minutes, l'échantillon est retiré du bain-marie et sa surface est grattée sous pression modérée avec une pièce tenue perpendiculairement à la surface de l'échantillon. La perte d'impression est rapportée comme "accepté" ou "rejeté", où "accepté" signifie qu'il n'y a pas de perte d'impression et "rejeté" signifie qu'il y a une perte significative d'impression.
- B) L'échantillon est retiré du bain-marie à 95°C après 45 minutes comme 35 décrit en A.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Une bande adhésive est appliquée sur l'échantillon puis rapidement enlevée. De cette façon, les propriétés de l'encre imprimée sur la feuille à imprimer sont observées.

Le pourcentage de la surface d'encre enlevée (estimation visuelle) est 5 noté.

L'adhésion au film de l'encre durcissable par rayonnement dans des conditions de congélation (simulant l'immersion dans un bac à glace) est contrôlée selon la procédure suivante.

Un bain-marie contenant un mélange d'eau et de glace (50:50) est 10 refroidi à 0°C. Une fois la température stabilisée, l'échantillon de film imprimé à tester est immergé dans l'eau.

Après 24 heures, l'échantillon est retiré du bain-marie et sa surface grattée sous pression modérée avec une pièce tenue perpendiculairement à la surface de l'échantillon. La perte d'impression est notée "accepté" ou 15 "rejeté" comme décrit ci-dessus.

#### EXEMPLE 1.

Un film de polypropylène, traité par décharge corona, de 50 µm d'épaisseur, reçoit sur une face une couche primaire à 0,2 g/m<sup>2</sup> d'acrylate de polyuréthane auquel on ajoute un réticulant isocyanate avant enduction. La 20 face du substrat ayant reçu la couche primaire est ensuite recouverte, à 1,0 g/m<sup>2</sup> et par gravure inverse, d'une dispersion aqueuse contenant 21,0 kg d'un polyuréthane à base de polyester aliphatique (DAOTAN VTW 1238 de HOECHST; teneur en solide 50%), représentant 80,8% (en poids sec) de la dispersion aqueuse, 0,9 kg de diacrylate de tripropyléneglycol (teneur en 25 solide 100%; 7% (en poids sec) de la dispersion aqueuse), 1,1 kg de carbonate d'ammonium et de zirconium (teneur en solide 20%; 1,7% (en poids sec) de la dispersion aqueuse), 4,3 kg de silice colloïdale (LUDOX HS40 de DU PONT; teneur en solide 30%; 10% (en poids sec) de la dispersion aqueuse) et 0,65 kg 30 de gel de silice comme agent antibloquant (GASIL HP 250 de CROSFIELD; teneur en solide 10%; 0,5% (en poids sec) de la dispersion aqueuse).

Le film enduit est ensuite séché dans un four à air chaud.

Le film enduit ainsi obtenu est ensuite imprimé par un sérigraphie avec une encre de la série RSP (de NORCOTE), à 12 g/m<sup>2</sup>.

Le film imprimé ainsi obtenu est ensuite durci aux UV au moyen d'une 35 lampe à vapeur de mercure à moyenne pression (120 W/cm) à 12,2 m/min.

Le film imprimé finalement obtenu est testé selon la procédure décrite ci-dessus. Les résultats sont donnés dans le tableau 1.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

EXEMPLE COMPARATIF A.

Un film en polypropylène traité par décharge corona (mais sans couche primaire), de 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, est imprimé puis durci comme décrit dans l'exemple 1. Le film imprimé finalement obtenu est testé selon le procédé 5 décrit ci-dessus. Les résultats sont donnés dans le tableau 1.

EXEMPLE COMPARATIF B.

Un film imprimé est préparé exactement comme décrit dans l'exemple 1, sauf que la dispersion aqueuse ne contient pas de diacrylate de tripropylèneglycol.

10 Le film imprimé finalement obtenu est testé selon le procédé décrit ci-dessus. Les résultats sont donnés dans le tableau 1.

TABLEAU 1

Exemple	Conditions d'ébullition		Conditions de
	Test de grattage	% d'encre enlevée	congélation
Test de grattage			
1	accepté	0%	accepté
A*	refusé	95%	refusé
B*	refusé	60%	refusé

20 \* à titre de comparaison

Ces résultats montrent que le film imprimable selon l'invention possède des propriétés très intéressantes en ce qui concerne l'adhésion de l'encre durcissable par rayonnement sur le substrat. En particulier, l'influence de 25 la présence de la couche superficielle ressort de la comparaison entre les exemples A et B, et l'influence du composé éthyléniquement insaturé ressort de la comparaison entre les exemples B et 1.

EXEMPLE 2.

Un film imprimé est préparé exactement comme décrit dans l'exemple 1, 30 sauf que le composé éthyléniquement insaturé est remplacé par du triacrylate de triméthylolpropane éthoxylé (EBECRYL 1160 d'UCB S.A.).

EXEMPLE 3.

**THIS PAGE BLANK (USPS)**

Un film imprimé est préparé exactement comme décrit dans l'exemple 1, sauf que le polymère d'uréthane est remplacé par un polymère acrylique anionique (NEOCRYL XK-90 de ZENECA).

EXEMPLES 4 à 6.

5 Des films imprimés sont préparés exactement comme décrit dans l'exemple 2, sauf que le polymère d'uréthane est remplacé, respectivement, par un polymère acrylique anionique (NEOCRYL XK-90 de ZENECA) (exemple 4), un copolymère de styrène et d'acrylique (GLASCOL LE 31 d'ALLIED COLLOIDS) (exemple 5) et un autre polymère acrylique anionique (NEOTAC A-572 de ZENECA) 10 (exemple 6).

Les films imprimés obtenus dans les exemples 2 à 6 sont testés selon le procédé décrit ci-dessus et les résultats sont donnés dans le tableau 2.

TABLEAU 2

15	Exemple	<u>Conditions d'ébullition</u>		<u>Conditions de</u> <u>congélation</u>
		<u>Test de grattage</u>	<u>% d'encre enlevée</u>	<u>Test de grattage</u>
	2	accepté	0	accepté
	3	accepté	0	accepté
20	4	accepté	0	accepté
	5	accepté	0	accepté
	6	accepté	0	accepté

25 Ces résultats montrent qu'une grande variété de couches superficielles et de composés éthyléniquement insaturés peuvent être utilisés.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## REVENDICATIONS

1. Film imprimable comprenant un substrat et au moins une couche superficielle, ladite couche recouvrant au moins une face dudit substrat et consistant essentiellement en 10 à 98% en poids d'un polymère dispersable dans l'eau et 2 à 90% en poids d'un composé éthyléniquement insaturé, sélectionné parmi les acrylates polyfonctionnels résultant de l'estérification d'un polyol par l'acide (méth)acrylique ou des dérivés polyallyliques.
2. Film imprimable selon la revendication 1, caractérisé en ce que le substrat est sélectionné parmi le groupe comprenant les films de polymère, les films de polyoléfine, les papiers, les papiers synthétiques, les textiles tissés, les textiles non-tissés, les feuilles de céramique, les feuilles en fibre métallique, les feuilles (films) métallisé(e)s, les lames métalliques, les plaques métalliques, et les feuilles composites multicoches formées par combinaison desdits matériaux.
3. Film imprimable selon la revendication 2, caractérisé en ce que le substrat est un film de polypropylène orienté.
4. Film imprimable selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le polymère dispersable dans l'eau consiste essentiellement en un homopolymère d'acide (méth)acrylique ou de (méth)acrylate d'alkyle, le radical alkyle comprenant de 1 à 10 atomes de carbone, ou un copolymère de deux ou davantage desdits monomères, ou optionnellement d'autres composés vinyliques ou allyliques.
5. Film imprimable selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le polymère dispersable dans l'eau est un polymère d'uréthane ou d'acrylate d'uréthane.
6. Film imprimable selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que ladite couche superficielle comprend en outre un agent de réticulation en une quantité allant de 1 à 5% en poids du polymère dispersable dans l'eau.
7. Film imprimable selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, comprenant en outre, entre ledit substrat et ladite ou lesdites couches superficielles, une couche primaire.

**THIS PAGE BLANK (USPS)**

8. Film imprimable selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'une seule face est enduite d'une couche superficielle et en ce que l'autre face du substrat est recouverte d'une couche adhésive sensible à la pression.
- 5 9. Procédé de fabrication d'un film imprimable selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, comprenant l'étape d'enduction d'au moins une face du substrat par une dispersion aqueuse comprenant le polymère dispersable dans l'eau et le composé éthyléniquement insaturé, et comprenant en outre l'étape de séchage du revêtement ainsi obtenu.
- 10 10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la dispersion aqueuse comprend de plus un agent de réticulation.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 ou 10, caractérisé en ce qu'il comprend une étape supplémentaire de dépôt d'une couche primaire sur le substrat, avant l'application de ladite dispersion aqueuse.
- 15 12. Procédé de fabrication d'un film imprimé, comprenant les étapes de
  - a) enduction d'un substrat par une dispersion aqueuse comprenant un polymère dispersable dans l'eau et un composé éthyléniquement insaturé, sélectionné parmi les acrylates polyfonctionnels résultant de l'estérification d'un polyol par l'acide (méth)acrylique ou des dérivés polyallyliques;
  - b) séchage du revêtement ainsi obtenu;
  - c) encrage du revêtement séché avec une encre durcissable par rayonnement;
  - d) durcissement de l'encre par un rayonnement UV ou un faisceau d'électrons.
- 20 25 13. Film imprimé obtenu par encrage d'un film imprimable selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, au moyen d'une encre durcissable par rayonnement et par durcissement de ladite encre au moyen de rayonnements.
14. Etiquette obtenu par encrage d'un film imprimable selon la revendication 8, au moyen d'une encre durcissable par rayonnement et par durcissement de ladite encre au moyen de rayonnements, ledit film étant combiné avant ou après l'impression, à une couche d'adhésif sensible à la pression et à un film détachable.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

15. Récipient, en particulier une bouteille, étiquetée au moyen d'une étiquette selon la revendication 14.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## ABREGE

Film apte à être imprimé.

L'invention concerne des films imprimables comprenant un substrat et au moins une couche superficielle, ladite couche recouvrant au moins une face du dit substrat et comprenant un polymère dispersable dans l'eau et un composé éthyléniquement insaturé; un procédé de fabrication de tels films; les films imprimés et spécialement, des étiquettes imprimées obtenues à partir de tels films imprimables.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Film apte à être imprimé.

#### DESCRIPTION

La présente invention concerne un film imprimable amélioré possédant de bonnes propriétés d'adhésion de l'encre et concerne plus particulièrement, un 5 film imprimable amélioré possédant de bonnes propriétés d'adhésion lorsqu'il est employé avec une encre durcissable par rayonnement.

Ces dernières années, la diversification des produits imprimés a requis l'impression d'une plus large variété de matériaux en feuilles; par exemple, les papiers, les papiers synthétiques, les films polymères comme les films en 10 résine thermoplastique, les feuilles métalliques, les feuillets métallisés, etc. Ces articles imprimés sont imprimés par des méthodes comme l'impression offset, la gravure, la flexographie, l'impression par sérigraphie et l'impression typographique. Dans ces procédés d'impression, un procédé 15 utilisant l'encre durcissable par rayonnement est récemment devenu populaire, car les encres durcissables par rayonnement durcissent rapidement, et le procédé d'impression qui emploie l'encre durcissable par rayonnement est plus aisément à mettre en œuvre. Les encres durcissables par rayonnement sont 20 réputées utiles dans l'impression d'emballages, d'étiquettes et de matériaux d'impression non absorbants. Les encres durcissables par rayonnement contiennent typiquement des acrylates insaturés, des polyesters, des photoinitateurs et des additifs. Dans les encres durcies par faisceau 25 d'électrons, cependant, les photoinitateurs peuvent être omis.

Après dépôt de l'encre durcissable par rayonnement sur l'article à imprimer, l'épreuve est exposée au rayonnement et durcit en une fraction de 25 seconde. Des vitesses d'impression jusqu'à 300 m/min. sont atteintes durant une impression en continu. A présent, il existe une grande demande pour des articles imprimables en feuilles.

Dans les procédés d'impression, la feuille à imprimer doit posséder des propriétés de glissement, des propriétés antibloquantes, produire un 30 étale uniforme de l'encre sur la surface de la feuille, aussi bien que posséder des propriétés antistatiques. A côté de ces propriétés généralement requises, dans les procédés d'impression qui emploient de l'encre durcissable par rayonnement, la feuille à imprimer doit présenter en particulier, une forte propriété d'adhésion de l'encre durcie par rayonnement.

En particulier, les films en polymère imprimés avec de l'encre 35 durcissable par rayonnement, destinés à être employés comme étiquettes, par exemple dans le marché de l'étiquetage des bouteilles, doivent être

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

résistants à la fois aux conditions de congélation (entre autres lors de l'entreposage dans des réfrigérateurs ou des bacs à glace pendant 24 heures) et d'ébullition (entre autres lors de la pasteurisation par immersion dans l'eau à 95°C pendant jusqu'à 1 heure).

5 Cependant, les matériaux en feuilles énumérés ci-dessus, particulièrement les films de polymère, n'adhèrent pas suffisamment à l'encre durcissable par rayonnement après impression et durcissement, particulièrement dans ces conditions extrêmes. Par conséquent, l'encre imprimée et durcie par rayonnement connaît le problème qui réside dans le 10 fait que l'encre imprimée et durcie par rayonnement se sépare du film de polymère.

Dès lors, un film imprimable possédant une adhésion supérieure à l'encre durcissable par rayonnement, même dans des conditions extrêmes, serait très utile.

15 La présente invention consciente des problèmes décrits ci-dessus, a pour objet, par conséquent, de fournir un film imprimable, en particulier un film de polymère imprimable, qui a les propriétés supérieures requises pour les films imprimables, et en particulier, possède une propriété d'adhésion supérieure vis-à-vis de l'encre durcissable par rayonnement.

20 Par conséquent, la présente invention fournit un film imprimable comprenant un substrat et au moins une couche superficielle qui couvre au moins une face du substrat et qui comprend un polymère dispersable dans l'eau et un composé éthyléniquement insaturé.

25 Les substrats appropriés, qui peuvent être employés dans la présente invention, sont les films de polymère, spécialement les films de polyoléfine, les papiers, les papiers synthétiques, les textiles tissés, les textiles non tissés, les feuilles de céramique, les plaques métalliques et les feuilles composites multicouches formées par combinaison desdits matériaux. Pour les films imprimables destinés à être employés comme étiquettes, les films de 30 polyoléfine sont préférés, particulièrement les films en polypropylène orienté et avec avantage un film en polypropylène orienté selon la demande de brevet européen 202 812.

35 Dans la présente description, l'expression "film imprimable" désigne un film que l'on peut directement encrer, c'est-à-dire un film dont la couche superficielle est suffisamment solide pour résister à la traction de l'encre qui sèche, sinon des portions de la couche superficielle peuvent être arrachées de la surface, provoquant des défauts appelés piqûres.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

résistants à la fois aux conditions de congélation (entre autres lors de l'entreposage dans des réfrigérateurs ou des bacs à glace pendant 24 heures) et d'ébullition (entre autres lors de la pasteurisation par immersion dans l'eau à 95°C pendant jusqu'à 1 heure).

5 La demande de brevet EP-A1-410051 divulgue des feuilles pour impression comprenant une couche support et une couche de surface sur au moins une face dudit support, ladite couche de surface contenant au moins un polymère à base d'acrylate et un composé insaturé (l'acide cinnamique ou ses dérivés).

Ni ce document, ni les autres documents de l'état de la technique ne 10 donnent une indication concernant la possibilité d'emploi d'autres monomères pour remplacer l'acide cinnamique.

Cependant, les matériaux en feuilles énumérés ci-dessus, particulièrement les films de polymère, n'adhèrent pas suffisamment à l'encre durcissable par rayonnement après impression et durcissement, 15 particulièrement dans ces conditions extrêmes. Par conséquent, l'encre imprimée et durcie par rayonnement connaît le problème qui réside dans le fait que l'encre imprimée et durcie par rayonnement se sépare du film de polymère.

Dès lors, un film imprimable possédant une adhésion supérieure à 20 l'encre durcissable par rayonnement, même dans des conditions extrêmes, serait très utile.

La présente invention consciente des problèmes décrits ci-dessus, a pour objet, par conséquent, de fournir un film imprimable, en particulier un film de polymère imprimable, qui a les propriétés supérieures requises pour 25 les films imprimables, et en particulier, possède une propriété d'adhésion supérieure vis-à-vis de l'encre durcissable par rayonnement.

Par conséquent, la présente invention fournit un film imprimable comprenant un substrat et au moins une couche superficielle qui couvre au moins une face du substrat et qui comprend un polymère dispersable dans l'eau 30 et un composé éthyléniquement insaturé.

Les substrats appropriés, qui peuvent être employés dans la présente invention, sont les films de polymère, spécialement les films de polyoléfine, les papiers, les papiers synthétiques, les textiles tissés, les textiles non tissés, les feuilles de céramique, les plaques métalliques et les feuilles 35 composites multicouches formées par combinaison desdits matériaux. Pour les films imprimables destinés à être employés comme étiquettes, les films de polyoléfine sont préférés, particulièrement les films en polypropylène

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

orienté et avec avantage un film en polypropylène orienté selon la demande de brevet européen 202 812.

Dans la présente description, l'expression "film imprimable" désigne un film que l'on peut directement encrer, c'est-à-dire un film dont la couche superficielle est suffisamment solide pour résister à la traction de l'encre qui sèche, sinon des portions de la couche superficielle peuvent être arrachées de la surface, provoquant des défauts appelés piqûres.

**THIS PAGE BLANK (verso)**

5 L'expression "au moins une couche superficielle" désigne une couche qui recouvre au moins une face d'un substrat indiqué ci-avant. Cette couche superficielle comprend un polymère dispersable dans l'eau, comme par exemple un polymère acrylique ou uréthane dispersable dans l'eau. Dans la présente description, un "polymère acrylique" signifie un (co)polymère obtenu par la polymérisation par addition radicalaire d'au moins un monomère du type (méth)acrylique et optionnellement, d'autres composés vinyliques ou allyliques. Il est essentiel que ce polymère acrylique soit capable de produire une surface de film sous forme lisse et raisonnablement ouverte.

10 Une grande variété de polymères acryliques sont capables de remplir cette condition. Des polymères acryliques adéquats sont les homopolymères de l'acide (méth)acrylique ou du (méth)acrylate d'alkyle, le radical alkyle comptant de 1 à 10 atomes de carbone, ou des copolymères de deux (ou plus) monomères dudit type (méth)acrylique et, optionnellement, d'autres composés 15 vinyliques ou allyliques.

Comme expliqué ci-dessus, un polymère d'uréthane dispersable dans l'eau peut également convenir. Comme le polymère acrylique, il est essentiel que ce polymère d'uréthane soit capable de produire une surface de film sous forme lisse et raisonnablement ouverte.

20 Une grande variété de polymères d'uréthane sont capables de remplir cette condition. Des polymères d'uréthane adéquats sont, par exemple, le produit de la réaction d'un prépolymère de polyuréthane terminé par un isocyanate, formé par réaction d'au moins un excès d'un polyisocyanate organique, d'un composé organique contenant au moins deux groupes réagissant 25 avec les isocyanates et d'un composé réagissant avec les isocyanates contenant des groupes fonctionnels sel anionique (ou des groupes acides qui peuvent par la suite être convertis en de tels groupes sel anionique) ou des groupes non ioniques et un extenseur de chaîne contenant de l'hydrogène actif.

30 La couche superficielle comprend aussi un composé éthyléniquement insaturé. Le composé éthyléniquement insaturé est choisi pour sa miscibilité dans la phase aqueuse à l'état humide et pour sa compatibilité à l'état sec avec le polymère dispersable dans l'eau lui-même. Par conséquent, le composé éthyléniquement insaturé joue le rôle d'un plastifiant pour la couche 35 superficielle une fois durcie, permettant une pénétration aisée dans celle-ci de l'encre durcissable par rayonnement.

Le composé éthyléniquement insaturé doit également être capable, lorsque le film imprimable est soumis au rayonnement afin de durcir l'encre,

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

de réagir avec les composés insaturés de l'encre qui a pénétré dans la couche superficielle.

Cette réaction entre les composés éthyléniquement insaturés de la couche superficielle et les composés insaturés de l'encre durcissable par 5 rayonnement forme des liaisons chimiques entre ces composés et, en même temps, réticule la couche superficielle, générant ainsi le produit résistant final.

Le composé éthyléniquement insaturé contient de préférence de 1 à 10 liaisons éthyléniques par molécule et avec avantage de 2 à 5 liaisons 10 éthyléniques par molécule.

Les composés éthyléniquement insaturés adéquats sont les dérivés ester d'acides  $\alpha,\beta$ -éthyléniquement insaturés, comme les acides acrylique ou méthacrylique, les acides itaconique ou citraconique, les acides maléique ou fumarique, etc., avec des polyols ou des polyols alkoxyrés.

15 Les polyols adéquats comprennent des diols aliphatiques saturés comme l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol, le triéthylèneglycol, le propylèneglycol, le dipropylèneglycol, le tripropylèneglycol, les butylèneglycols, le néopentylglycol, les 1,3- et 1,4-butanediols, le 1,5-pantanediol, le 1,6-hexanediol et le 2-méthyl-1,3-propanediol. Le 20 glycérol, le 1,1,1-triméthylolpropane, le bisphénol A et ses dérivés hydrogénés peuvent également être employés.

Les polyols alkoxyrés adéquats comprennent les dérivés éthoxylés ou propoxylés des polyols énumérés ci-dessus.

Des exemples de composés éthyléniquement insaturés qui peuvent être 25 utilisés suivant l'invention sont des acrylates polyfonctionnels comme des acrylates difonctionnels, comme le diacrylate de 1,4-butanediol, le diacrylate de 1,6-hexanediol, le diacrylate de néopentylglycol, le diacrylate de triéthylèneglycol, le diacrylate de polyéthylèneglycol, le diacrylate de tripropylèneglycol, le diacrylate de 2,2-dionol, le diacrylate de bisphénol 30 A, etc., des acrylates trifonctionnels comme le triacrylate de pentaérythritol, le triacrylate de triméthylolpropane, etc., des acrylates tétrafonctionnels, etc.

Il est bien entendu que les dérivés du méthacrylate correspondant à ces dérivés de l'acrylate peuvent également être utilisés.

35 De plus, il a été observé que des dérivés polyallyliques comme le tétraallyloxyéthane conviennent également. Le triacrylate de triméthylolpropane éthoxylé (EBECRYL 1160 de UCB CHEMICALS) est employé préférentiellement.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

La quantité du composé éthyléniquement insaturé peut être d'environ 1 à environ 90% en poids du polymère acrylique, et est de préférence, d'environ 1 à environ 15% (dans la présente description, tous les pourcentages sont basés sur le poids sec).

En vue d'améliorer la durété et/ou la résistance à l'eau de la couche superficielle déposée sur le film et, par conséquent, du produit fini, un agent de réticulation peut être utilement ajouté à la couche superficielle. Il faut cependant noter qu'un tel agent de réticulation doit être choisi de telle façon que la couche superficielle, une fois durcie, permette une pénétration aisée de l'encre durcissable par rayonnement dans celle-ci.

Les ligands de métaux de coordination, qui peuvent former des structures coordonnées stables avec des fonctions carboxy ou carbonyle remplissent parfaitement cette condition. Le carbonate de zirconium et d'ammonium (stabilisé ou non) est particulièrement préféré. La quantité d'agent de réticulation peut s'élever jusqu'à 5% en poids du polymère acrylique, et est de préférence, entre 1 et 5% en poids du polymère acrylique.

La couche superficielle peut contenir tout autre agent additionnel, si nécessaire, pour prévenir le blocage d'une feuille sur une autre, et pour améliorer la propriété de glissement des feuilles, la propriété antistatique, la propriété de non-transparence, etc. Ces agents additionnels sont généralement ajoutés en une quantité totale ne dépassant pas environ 40% en poids du polymère acrylique. Comme dit agent additionnel, on peut utiliser, par exemple, un pigment comme l'oxyde de polyéthylène, la silice, le gel de silice, la craie, le talc, la terre de diatomées, le carbonate de calcium, le sulfat de calcium, le sulfate de baryum, le silicate d'aluminium, une zéolite synthétique, l'alumine, l'oxyde de zinc, l'oxyde de titane, la lithopone, le blanc satin, etc. et les agents antistatiques cationiques, anioniques et non ioniques, etc.

Selon la présente invention, la couche superficielle peut être appliquée sur le substrat, sous forme d'une dispersion aqueuse d'environ 0,5 à environ 2,5 g/m<sup>2</sup> par le procédé de l'enduction par cylindres, de l'enduction par lames, de l'enduction par pulvérisation, de l'enduction par lame d'air, de l'enduction par barreau, de la gravure inverse, etc., et ensuite séchée, par exemple dans un four à air chaud.

Après l'étape de séchage, la couche superficielle comprend donc le polymère dispersable dans l'eau, réticulé de manière uniforme par l'agent de

**THIS PAGE BLANK (USPS)**

réticulation et, inclus dans la matrice de polymère acrylique, le composé éthyléniquement insaturé.

Comme expliqué ci-dessus, cela permet une pénétration aisée de l'encre durcissable par rayonnement dans la couche superficielle ainsi que sa 5 réaction ultérieure avec le composé éthyléniquement insaturé.

Avant d'appliquer la couche superficielle, la surface du substrat peut être préalablement traitée de façon classique en vue d'améliorer son adhérence. Pour cet usage, il est, par exemple, possible de prétraiter le substrat par effet corona, mais il est bien entendu que tous les procédés 10 connus visant à améliorer la surface d'un article en feuilles en vue de l'application d'une préparation, peuvent convenir.

Il a été observé que, dans certains cas, la couche superficielle dont il est question ici n'adhère pas bien aux surfaces des films, même lorsque ces derniers ont été soumis à des opérations bien connues de prétraitement 15 comme, par exemple, le traitement par décharge corona, par flamme, ou par produits chimiques oxydants. Il a été observé, cependant, que l'emploi de couches primaires intermédiaires entre le substrat et la couche superficielle permet d'obtenir un haut niveau d'adhérence.

En effet, lors de l'application de la couche d'enduction sur un 20 substrat de film de polyoléfine, il est généralement préférable d'appliquer d'abord une couche primaire intermédiaire, ou couche d'ancre de l'enduction, sur le substrat, pour assurer une adhésion adéquate entre le substrat et la couche d'enduction appliquée ultérieurement. Bien qu'un film suivant l'invention puisse en soi être utilisé comme un tel substrat (par 25 exemple, un film imprimable selon l'invention sans couche primaire est capable de résister à la congélation), il est préférable d'utiliser comme substrat pour une couche superficielle appliquée ultérieurement, un film sur la ou les surfaces duquel une couche d'enduction primaire ou d'ancre a été appliquée.

30 Le film comprend donc en outre, avec avantage, une couche primaire entre le substrat et la ou les couches superficielles.

On peut citer les primaires de polyéthylèneimine ou d'acrylate de polyuréthane, réticulées par dérivés isocyanate, époxy, aziridine ou silane comme exemples de primaires adéquats.

35 La résine primaire peut être appliquée par des techniques d'enduction classiques - par exemple, par un procédé de couchage par cylindre gravé. La résine est commodément appliquée sous forme d'une dispersion ou d'une solution. Il serait économiquement préférable d'appliquer la résine sous

**THIS PAGE BLANK (USPS)**

7

forme d'une dispersion dans l'eau. Les techniques de dispersion aqueuse ont l'avantage supplémentaire de ne pas donner lieu à des odeurs résiduelles dues au solvant présent, ce qui est généralement le cas lors de l'emploi de solvants organiques. Cependant, lors de l'emploi de techniques en phase aqueuse, il est généralement nécessaire pour sécher l'agent dispersant de chauffer le film à des températures plus élevées que dans les systèmes utilisant un solvant organique ou un dispersant. De plus, la présence d'un tensioactif, qui est généralement utilisé pour améliorer la dispersion du revêtement dans l'eau, a tendance à réduire l'adhésion de la résine sur le film de base. Il est donc également possible d'appliquer la résine à partir d'un solvant ou dispersant organique. Des exemples de solvants organiques acceptables comprennent les alcools, les solvants hydrocarbonés aromatiques, comme le xylène, ou des mélanges de ces solvants si nécessaire.

Une autre face du substrat, à savoir une face qui n'est pas couverte par la couche superficielle, peut être recouverte d'une couche adhésive sensible à la pression, qui consiste en un agent adhésif sensible à la pression couramment utilisé. De plus, si nécessaire, un film ou un feuillet, contenant un agent de séparation, peut couvrir la couche adhésive sensible à la pression. Ce laminat, comprenant la feuille imprimable selon l'invention, peut être employé comme étiquette collante pouvant être apposée sur la plupart des surfaces.

Un autre aspect de l'invention concerne donc un film imprimable conçu pour des étiquettes, comprenant un substrat dont une seule face est enduite d'une couche superficielle et dont l'autre face est enduite d'une couche adhésive sensible à la pression qui est elle-même recouverte d'un film ou d'une feuille de séparation.

Un autre aspect de la présente invention décrit un procédé de fabrication d'un film imprimable, comprenant l'étape d'enduction d'au moins un côté d'un substrat avec une dispersion aqueuse comprenant un polymère dispersable dans l'eau et un composé éthyléniquement insaturé, et optionnellement un agent de réticulation et/ou des additifs classiques, et comprenant ensuite l'étape de séchage du revêtement ainsi obtenu.

Le procédé de fabrication d'un film imprimable comprend avantagéusement, avant l'étape d'enduction d'au moins une face du substrat, une étape de prétraitement supplémentaire du substrat (comme un traitement par décharge corona), et encore plus avantagéusement, une étape de dépôt sur le substrat d'une couche primaire.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Dans une forme de réalisation particulière, orientée vers la préparation d'étiquettes, une seule face dudit substrat est enduite d'une couche superficielle, et le substrat enduit sur une face ainsi obtenu est enduit d'un adhésif sensible à la pression, ou, dans une variante, l'adhésif sensible à la pression peut être transféré d'une doublure de séparation avec laquelle le substrat enduit est combiné.

Un autre objet de la présente invention concerne un film imprimé comprenant un substrat dont au moins une face est enduite d'une couche superficielle comprenant un polymère dispersable dans l'eau et un composé éthyléniquement insaturé, ladite face enduite du substrat étant imprimée par des procédés classiques comme l'impression offset, la gravure, la flexographie, la sérigraphie et la typographie, utilisant l'encre durcissable par rayonnement et ultérieurement, durcie par rayonnement.

Les formulations des encres durcissables par rayonnement contiennent généralement des pigments, un véhicule, un solvant et des additifs. Les solvants dans ces systèmes sont des monomères de faible viscosité, capables de réagir eux-mêmes (c'est-à-dire employés comme diluants réactifs). Le véhicule est habituellement composé d'une résine dérivée de monomères insaturés, de prépolymères ou d'oligomères, tels que des dérivés d'acrylates qui sont capables de réagir avec le composé éthyléniquement insaturé de la couche superficielle. Pour une encre UV, les "additifs" contiennent une grande quantité de photoinitateurs qui répondent aux photons de la lumière UV pour démarrer la réaction du système.

Une formulation d'encre UV peut être généralisée comme suit:

25	pigment	15-20%
	prépolymères	20-35%
	véhicule	10-25%
	photoinitateurs	2-10%
	autres additifs	1-5% .

30 Pour une encre durcissable par faisceau d'électrons, les "additifs" ne comprennent généralement pas de photoinitateur.

Les monomères de faible viscosité, parfois appelés diluants, sont capables de réagir chimiquement, ce qui les amène à se retrouver entièrement incorporés dans la matrice polymérique finale.

35 Le véhicule fournit la portion de "résine dure" de la formulation. Typiquement, ils sont dérivés de résines synthétiques comme, par exemple, les uréthannes, les époxydes, les polyesters modifiés par réaction avec des composés portant des groupes éthyléniques, comme par exemple l'acide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(méth)acrylique, le (méth)acrylate d'hydroxyéthylique, le produit de la réaction de la caprolactone avec des composés insaturés portant un groupe hydroxyle, et les produits semblables.

Des ajustements appropriés peuvent être faits lors de la sélection des prépolymères et des monomères employés, dans le but d'obtenir les viscosités requises pour les différents procédés d'application.

Un autre aspect de l'invention porte sur un procédé de fabrication d'un film imprimé comprenant les étapes de

- a) enduction d'un substrat par une dispersion aqueuse comprenant un polymère dispersable dans l'eau et un composé éthyléniquement insaturé;
- b) séchage du revêtement ainsi obtenu;
- c) encrage du revêtement séché par l'encre durcissable par rayonnement;
- d) durcissement de l'encre par rayonnements UV ou faisceau d'électrons.

Il est à noter que les différentes étapes de ce procédé peuvent être accomplies dans les mêmes conditions (vitesse, coûts, ...) que pour une couche superficielle classique.

Finalement, l'invention concerne également un film imprimé obtenu en encrant un film imprimable selon l'invention, et en particulier, une étiquette imprimée ainsi obtenue.

Les exemples suivants sont donnés dans le but d'illustrer la présente invention.

Dans ces exemples, la détermination de certaines valeurs caractéristiques a été menée en accord avec les procédés décrits ci-dessous.

L'adhésion de l'encre durcie par rayonnement au film dans des conditions d'ébullition (simulant la pasteurisation) est contrôlée selon les procédures suivantes:

- A) Un bain-marie sous agitation est chauffé à 95°C. Une fois la température stabilisée, l'échantillon de film imprimé à tester est immergé dans l'eau. Après 45 minutes, l'échantillon est retiré du bain-marie et sa surface est grattée sous pression modérée avec une pièce tenue perpendiculairement à la surface de l'échantillon. La perte d'impression est rapportée comme "accepté" ou "rejeté", où "accepté" signifie qu'il n'y a pas de perte d'impression et "rejeté" signifie qu'il y a une perte significative d'impression.
- B) L'échantillon est retiré du bain-marie à 95°C après 45 minutes comme décrit en A.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Une bande adhésive est appliquée sur l'échantillon puis rapidement enlevée. De cette façon, les propriétés de l'encre imprimée sur la feuille à imprimer sont observées.

Le pourcentage de la surface d'encre enlevée (estimation visuelle) est 5 noté.

L'adhésion au film de l'encre durcissable par rayonnement dans des conditions de congélation (simulant l'immersion dans un bac à glace) est contrôlée selon la procédure suivante.

Un bain-marie contenant un mélange d'eau et de glace (50:50) est 10 refroidi à 0°C. Une fois la température stabilisée, l'échantillon de film imprimé à tester est immergé dans l'eau.

Après 24 heures, l'échantillon est retiré du bain-marie et sa surface grattée sous pression modérée avec une pièce tenue perpendiculairement à la surface de l'échantillon. La perte d'impression est notée "accepté" ou 15 "rejeté" comme décrit ci-dessus.

#### EXEMPLE 1.

Un film de polypropylène, traité par décharge corona, de 50 µm d'épaisseur, reçoit sur une face une couche primaire à 0,2 g/m<sup>2</sup> d'acrylate de polyuréthane auquel on ajoute un réticulant isocyanate avant enduction. La 20 face du substrat ayant reçu la couche primaire est ensuite recouverte, à 1,0 g/m<sup>2</sup> et par gravure inverse, d'une dispersion aqueuse contenant 21,0 kg d'un polyuréthane à base de polyester aliphatique (DAOTAN VTW 1238 de HOECHST; teneur en solide 50%), représentant 80,8% (en poids sec) de la dispersion aqueuse, 0,9 kg de diacrylate de tripropylène glycol (teneur en 25 solide 100%; 7% (en poids sec) de la dispersion aqueuse), 1,1 kg de carbonate d'ammonium et de zirconium (teneur en solide 20%; 1,7% (en poids sec) de la dispersion aqueuse), 4,3 kg de silice colloïdale (LUDOX HS40 de DU PONT; teneur en solide 30%; 10% (en poids sec) de la dispersion aqueuse) et 0,65 kg 30 de gel de silice comme agent antibloquant (GASIL HP 250 de CROSFIELD; teneur en solide 10%; 0,5% (en poids sec) de la dispersion aqueuse).

Le film enduit est ensuite séché dans un four à air chaud.

Le film enduit ainsi obtenu est ensuite imprimé par un sérigraphie avec une encre de la série RSP (de NORCOTE), à 12 g/m<sup>2</sup>.

Le film imprimé ainsi obtenu est ensuite durci aux UV au moyen d'une 35 lampe à vapeur de mercure à moyenne pression (120 W/cm) à 12,2 m/min.

Le film imprimé finalement obtenu est testé selon la procédure décrite ci-dessus. Les résultats sont donnés dans le tableau 1.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

EXEMPLE COMPARATIF A.

Un film en polypropylène traité par décharge corona (mais sans couche primaire), de 50 µm d'épaisseur, est imprimé puis durci comme décrit dans l'exemple 1. Le film imprimé finalement obtenu est testé selon le procédé décrit ci-dessus. Les résultats sont donnés dans le tableau 1.

EXEMPLE COMPARATIF B.

Un film imprimé est préparé exactement comme décrit dans l'exemple 1, sauf que la dispersion aqueuse ne contient pas de diacrylate de tripropylèneglycol.

Le film imprimé finalement obtenu est testé selon le procédé décrit ci-dessus. Les résultats sont donnés dans le tableau 1.

TABLEAU 1

Exemple	Conditions d'ébullition		Conditions de congélation
	Test de grattage	% d'encre enlevée	
1	accepté	0%	accepté
A*	refusé	95%	refusé
B*	refusé	60%	refusé

\* à titre de comparaison

Ces résultats montrent que le film imprimable selon l'invention possède des propriétés très intéressantes en ce qui concerne l'adhésion de l'encre durcissable par rayonnement sur le substrat. En particulier, l'influence de la présence de la couche superficielle ressort de la comparaison entre les exemples A et B, et l'influence du composé éthyléniquement insaturé ressort de la comparaison entre les exemples B et 1.

EXEMPLE 2.

Un film imprimé est préparé exactement comme décrit dans l'exemple 1, sauf que le composé éthyléniquement insaturé est remplacé par du triacrylate de triméthylolpropane éthoxylé (EBECRYL 1160 d'UCB S.A.).

EXEMPLE 3.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Un film imprimé est préparé exactement comme décrit dans l'exemple 1, sauf que le polymère d'uréthane est remplacé par un polymère acrylique anionique (NEOCRYL XK-90 de ZENECA).

EXEMPLES 4 à 6.

5 Des films imprimés sont préparés exactement comme décrit dans l'exemple 2, sauf que le polymère d'uréthane est remplacé, respectivement, par un polymère acrylique anionique (NEOCRYL XK-90 de ZENECA) (exemple 4), un copolymère de styrène et d'acrylique (GLASCOL LE 31 d'ALLIED COLLOIDS) (exemple 5) et un autre polymère acrylique anionique (NEOTAC A-572 de ZENECA) 10 (exemple 6).

Les films imprimés obtenus dans les exemples 2 à 6 sont testés selon le procédé décrit ci-dessus et les résultats sont donnés dans le tableau 2.

TABLEAU 2

15	Exemple	<u>Conditions d'ébullition</u>		<u>Conditions de congélation</u>
		<u>Test de grattage</u>	<u>% d'encre enlevée</u>	
	2	accepté	0	accepté
	3	accepté	0	accepté
20	4	accepté	0	accepté
	5	accepté	0	accepté
	6	accepté	0	accepté

25 Ces résultats montrent qu'une grande variété de couches superficielles et de composés éthyléniquement insaturés peuvent être utilisés.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## REVENDICATIONS

1. Film imprimable comprenant un substrat et au moins une couche superficielle. ladite couche recouvrant au moins une face dudit substrat et consistant essentiellement en 10 à 98% en poids d'un polymère dispersable dans l'eau et 2 à 90% en poids d'un composé éthyléniquement insaturé, sélectionné parmi les acrylates polyfonctionnels résultant de l'estérification d'un polyol par l'acide (méth)acrylique ou des dérivés polyallyliques.
2. Film imprimable selon la revendication 1, caractérisé en ce que le substrat est sélectionné parmi le groupe comprenant les films de polymère, les films de polyoléfine, les papiers, les papiers synthétiques, les textiles tissés, les textiles non-tissés, les feuilles de céramique, les feuilles en fibre métallique, les feuilles (films) métallisé(e)s, les lames métalliques, les plaques métalliques, et les feuilles composites multicouches formées par combinaison desdits matériaux.
3. Film imprimable selon la revendication 2, caractérisé en ce que le substrat est un film de polypropylène orienté.
4. Film imprimable selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le polymère dispersable dans l'eau consiste essentiellement en un homopolymère d'acide (méth)acrylique ou de (méth)acrylate d'alkyle, le radical alkyle comprenant de 1 à 10 atomes de carbone, ou un copolymère de deux ou davantage desdits monomères, ou optionnellement d'autres composés vinyliques ou allyliques.
5. Film imprimable selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le polymère dispersable dans l'eau est un polymère d'uréthane ou d'acrylate d'uréthane.
6. Film imprimable selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que ladite couche superficielle comprend en outre un agent de réticulation en une quantité allant de 1 à 5% en poids du polymère dispersable dans l'eau.
7. Film imprimable selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, comprenant en outre, entre ledit substrat et ladite ou lesdites couches superficielles, une couche primaire.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

8. Film imprimable selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'une seule face est enduite d'une couche superficielle et en ce que l'autre face du substrat est recouverte d'une couche adhésive sensible à la pression.

5 9. Procédé de fabrication d'un film imprimable selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, comprenant l'étape d'enduction d'au moins une face du substrat par une dispersion aqueuse comprenant le polymère dispersable dans l'eau et le composé éthyléniquement insaturé, et comprenant en outre l'étape de séchage du revêtement ainsi obtenu.

10 10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la dispersion aqueuse comprend de plus un agent de réticulation.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 ou 10, caractérisé en ce qu'il comprend une étape supplémentaire de dépôt d'une couche primaire sur le substrat, avant l'application de ladite dispersion aqueuse.

15 12. Procédé de fabrication d'un film imprimé, comprenant les étapes de  
a) enduction d'un substrat par une dispersion aqueuse comprenant un polymère dispersable dans l'eau et un composé éthyléniquement insaturé, sélectionné parmi les acrylates polyfonctionnels résultant de l'estérification d'un polyol par l'acide (méth)acrylique ou des dérivés  
20 polyalicyliques;

b) séchage du revêtement ainsi obtenu;

c) encrage du revêtement séché avec une encre durcissable par rayonnement;

d) durcissement de l'encre par un rayonnement UV ou un faisceau  
25 d'électrons.

13. Film imprimé obtenu par encrage d'un film imprimable selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, au moyen d'une encre durcissable par rayonnement et par durcissement de ladite encre au moyen de rayonnements.

14. Etiquette obtenu par encrage d'un film imprimable selon la revendication  
30 8, au moyen d'une encre durcissable par rayonnement et par durcissement de ladite encre au moyen de rayonnements, ledit film étant combiné avant ou après l'impression, à une couche d'adhésif sensible à la pression et à un film détachable.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

15. Récipient, en particulier une bouteille, étiquetée au moyen d'une étiquette selon la revendication 14.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## REVENDICATIONS

1. Film imprimable comprenant un substrat et au moins une couche superficielle, ladite couche recouvrant au moins une face dudit substrat et consistant essentiellement en 10 à 98% en poids d'un polymère dispersable dans l'eau et capable de produire une surface de film sous forme lisse et raisonnablement ouverte, et 2 à 90% en poids d'un composé éthyléniquement insaturé, sélectionné parmi les acrylates polyfonctionnels résultant de l'estérification d'un polyol par l'acide (méth)acrylique ou des dérivés polyallyliques, ladite couche superficielle ne contenant pas de photoinitiateur de polymérisation par addition.  
5
2. Film imprimable selon la revendication 1, caractérisé en ce que le substrat est sélectionné parmi le groupe comprenant les films de polymère, les films de polyoléfine, les papiers, les papiers synthétiques, les textiles tissés, les textiles non-tissés, les feuilles de céramique, les  
15 feuilles en fibre métallique, les feuilles (films) métallisé(e)s, les lames métalliques, les plaques métalliques, et les feuilles composites multicouches formées par combinaison desdits matériaux.
3. Film imprimable selon la revendication 2, caractérisé en ce que le substrat est un film de polypropylène orienté.  
20
4. Film imprimable selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le polymère dispersable dans l'eau consiste essentiellement en un homopolymère d'acide (méth)acrylique ou de (méth)acrylate d'alkyle, le radical alkyle comprenant de 1 à 10 atomes de carbone, ou un copolymère de deux ou davantage desdits monomères, ou  
25 optionnellement d'autres composés vinyliques ou allyliques.
5. Film imprimable selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le polymère dispersable dans l'eau est un polymère d'uréthane ou d'acrylate d'uréthane.
6. Film imprimable selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que ladite couche superficielle comprend en outre un agent de réticulation en une quantité allant de 1 à 5% en poids du polymère dispersable dans l'eau.  
30

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

7. Film imprimable selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, comprenant en outre, entre ledit substrat et ladite ou lesdites couches superficielles, une couche primaire.
8. Film imprimable selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, 5 caractérisé en ce qu'une seule face est enduite d'une couche superficielle et en ce que l'autre face du substrat est recouverte d'une couche adhésive sensible à la pression.
9. Procédé de fabrication d'un film imprimable selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, comprenant l'étape d'enduction d'au moins une face 10 du substrat par une dispersion aqueuse comprenant le polymère dispersable dans l'eau et le composé éthyléniquement insaturé, et comprenant en outre l'étape de séchage du revêtement ainsi obtenu.
10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la dispersion aqueuse comprend de plus un agent de réticulation.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 ou 10, caractérisé en 15 ce qu'il comprend une étape supplémentaire de dépôt d'une couche primaire sur le substrat, avant l'application de ladite dispersion aqueuse.
12. Procédé de fabrication d'un film imprimé, comprenant les étapes de a) enduction d'un substrat par une dispersion aqueuse comprenant un 20 polymère dispersable dans l'eau capable de produire une surface de film sous forme lisse et raisonnablement ouverte et un composé éthyléniquement insaturé, sélectionné parmi les acrylates polyfonctionnels résultant de l'estérification d'un polyol par l'acide (méth)acrylique ou des dérivés polyallyliques, ladite dispersion ne contenant pas de photoinitiateur de 25 polymérisation par addition;
- b) séchage du revêtement ainsi obtenu;
- c) encrage du revêtement séché avec une encre durcissable par rayonnement;
- d) durcissement de l'encre par un rayonnement UV ou un faisceau 30 d'électrons.
13. Film imprimé obtenu par encrage d'un film imprimable selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, au moyen d'une encre durcissable par rayonnement et par durcissement de ladite encre au moyen de rayonnements.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

14. Etiquette obtenu par encrage d'un film imprimable selon la revendication 8, au moyen d'une encre durcissable par rayonnement et par durcissement de ladite encre au moyen de rayonnements, ledit film étant combiné avant ou après l'impression, à une couche d'adhésif sensible à la pression et à un film détachable.

5

15. Récipient, en particulier une bouteille, étiquetée au moyen d'une étiquette selon la revendication 14.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## ABREGE

Film apte à être imprimé.

L'invention concerne des films imprimables comprenant un substrat et au moins une couche superficielle, ladite couche recouvrant au moins une face du dit substrat et comprenant un polymère dispersable dans l'eau et un composé éthyléniquement insaturé; un procédé de fabrication de tels films; les films imprimés et spécialement, des étiquettes imprimées obtenues à partir de tels films imprimables.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No  
PCT/BE 97/00008

Enclosure C

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 6 841M1/30 841M7/00 841M5/00			
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB			
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 6 B41M G03F			
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porte la recherche			
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)			
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Categorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées	
X	FR 1 381 607 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 22 Mars 1965 voir le document en entier ---	1,2,4,5, 7,9-11	
X	EP 0 410 051 A (TOMOEGAWA PAPER CO LTD) 30 Janvier 1991 voir le document en entier ---	12,13	
X	US 3 552 986 A (BASSEMIRO ROBERT W ET AL) 5 Janvier 1971 voir colonne 4, ligne 66 - colonne 5, ligne 4 ---	12,13	
	-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe	
<p>* Catégories spéciales de documents cités:</p> <p>'A' document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>'E' document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>'L' document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>'O' document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>'P' document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> <p>'T' document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>'X' document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>'Y' document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>'&amp;' document qui fait partie de la même famille de brevets</p>			
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 6 Mai 1997		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 04.06.97	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Europeen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Rasschaert, A	

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem Internationale No  
PCT/BE 97/00008

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Categorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 4 564 580 A (ICHIMURA KUNIHIRO ET AL) 14 Janvier 1986 * abstract* voir colonne 6, ligne 25 - ligne 28 voir colonne 8, ligne 57 - ligne 61 voir colonne 10, ligne 20 ---	1
A	EP 0 142 331 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD) 22 Mai 1985 voir le document en entier ---	6
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 098 (M-680), 31 Mars 1988 & JP 62 233294 A (NIPPON KOGAKU KK), 13 Octobre 1987, voir abrégé ---	13,14
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 177 (M-818), 26 Avril 1989 & JP 01 005887 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD), 10 Janvier 1989, voir abrégé ---	13,14
A	DE 41 32 484 C (GLUNZ A.G.) 18 Février 1993 voir le document en entier -----	13,14

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No  
PCT/BE 97/00008

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevets	Date de publication
FR 1381607 A	22-03-65	BE 639767 A GB 1042520 A	
EP 0410051 A	30-01-91	AU 617203 B AU 3893989 A DE 68926236 D DE 68926236 T US 5047286 A	21-11-91 28-02-91 15-05-96 05-12-96 10-09-91
US 3552986 A	05-01-71	CH 542888 A DE 1770825 A DE 1694930 A GB 1198259 A GB 1241823 A GB 1241824 A US 3551235 A US 3551246 A US 3551311 A US 3558387 A SE 340167 B	30-11-73 19-06-75 21-10-71 08-07-70 04-08-71 04-08-71 29-12-70 29-12-70 29-12-70 26-01-71 08-11-71
US 4564580 A	14-01-86	JP 1619732 C JP 2042212 B JP 60247637 A JP 4019543 B JP 60010245 A JP 2048104 B JP 60010243 A JP 1631107 C JP 2048105 B JP 60010244 A EP 0130804 A	30-09-91 21-09-90 07-12-85 30-03-92 19-01-85 24-10-90 19-01-85 26-12-91 24-10-90 19-01-85 09-01-85
EP 0142331 A	22-05-85	JP 60104387 A US 4551360 A	08-06-85 05-11-85
DE 4132484 C	18-02-93	EP 0535504 A JP 6234266 A	07-04-93 23-08-94

**THIS PAGE BLANK**

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/BE 97/00008

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 6 B41M1/30 B41M7/00 B41M5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 6 B41M G03F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 1 381 607 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 22 March 1965 see the whole document ---	1,2,4,5, 7,9-11
X	EP 0 410 051 A (TOMOEGAWA PAPER CO LTD) 30 January 1991 see the whole document ---	12,13
X	US 3 552 986 A (BASSEMIR ROBERT W ET AL) 5 January 1971 see column 4, line 66 - column 5, line 4 ---	12,13
A	US 4 564 580 A (ICHIMURA KUNIHIRO ET AL) 14 January 1986 * abstract* see column 6, line 25 - line 28 see column 8, line 57 - line 61 see column 10, line 20 ---	1
		-/-

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 May 1997

Date of mailing of the international search report

04.06.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
 Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Rasschaert, A

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/BE 97/00008

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 1381607 A	22-03-65	BE 639767 A GB 1042520 A	
EP 0410051 A	30-01-91	AU 617203 B AU 3893989 A DE 68926236 D DE 68926236 T US 5047286 A	21-11-91 28-02-91 15-05-96 05-12-96 10-09-91
US 3552986 A	05-01-71	CH 542888 A DE 1770825 A DE 1694930 A GB 1198259 A GB 1241823 A GB 1241824 A US 3551235 A US 3551246 A US 3551311 A US 3558387 A SE 340167 B	30-11-73 19-06-75 21-10-71 08-07-70 04-08-71 04-08-71 29-12-70 29-12-70 29-12-70 26-01-71 08-11-71
US 4564580 A	14-01-86	JP 1619732 C JP 2042212 B JP 60247637 A JP 4019543 B JP 60010245 A JP 2048104 B JP 60010243 A JP 1631107 C JP 2048105 B JP 60010244 A EP 0130804 A	30-09-91 21-09-90 07-12-85 30-03-92 19-01-85 24-10-90 19-01-85 26-12-91 24-10-90 19-01-85 09-01-85
EP 0142331 A	22-05-85	JP 60104387 A US 4551360 A	08-06-85 05-11-85
DE 4132484 C	18-02-93	EP 0535504 A JP 6234266 A	07-04-93 23-08-94

**THIS PAGE BLANK (US)**

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Application No.  
PCT/BE 97/00008

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 142 331 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD) 22 May 1985 see the whole document ---	6
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 098 (M-680), 31 March 1988 & JP 62 233294 A (NIPPON KOGAKU KK), 13 October 1987, see abstract ---	13,14
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 177 (M-818), 26 April 1989 & JP 01 005887 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD), 10 January 1989, see abstract ---	13,14
A	DE 41 32 484 C (GLUNZ A.G.) 18 February 1993 see the whole document -----	13,14

THIS PAGE BLANK

## TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE BREVETS

PCT

## RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)

Enclosure D

Référence du dossier du déposant ou du mandataire 30.35.WO	POUR SUITE A DONNER	Voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)
Demande internationale n° PCT/ BE 97/ 00008	Date du dépôt international (jour;mois;année) 21/01/1997	Date de priorité (jour;mois;année) 25/01/1996
Classification internationale des brevets (CIB) ou classification nationale et CIB B41M1/30		
Déposant UCB, S.A. et al.		

1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.

2. Ce RAPPORT comprend 4 feilles, y comprise la présente feuille de couverture.

Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).

Ces annexes comprennent 5 feilles.

3. Le présent rapport contient des indications et les pages correspondantes relatives aux points suivants:

I  Base du rapport

II  Priorité

III  Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle

IV  Absence d'unité de l'invention

V  Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

VI  Certains documents cités

VII  Irrégularités dans la demande internationale

VIII  Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire international 29/07/1997	Date d'achèvement du présent rapport 2.03.98
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international Office Européen des Brevets D-80298 Munich Tel. (+49-89) 2399-0, Tx: 523656 cpmu d Fax: (+49-89) 2399-4465	Fonctionnaire autorisé Rasschaeft A. N° de Téléphone 

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## 1. Base du rapport

1. Le présent rapport a été rédigé sur la base (*Les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées, dans la présente opinion, comme "initialement déposées".*):

la demande internationale telle qu'initialement déposée

■ la description pages telles qu'initialement déposées

pages 1, 3-12 déposées avec la demande d'examen préliminaire  
mentionnées

pages 2, 2 bis déposées sous couvert à une lettre du 19.01.1950

les revendications n°<sup>s</sup> , telles qu'initiallement déposées

... telles que l'industrie.

*n<sup>as</sup>* déposées par l'Assemblée internationale

1-15. *Leptodora* (Leptodora) *hirsutum* (L.)

les dessins, feuilles / fig. , toutes qual.

feuilles / fig. internationale

feuilles / fig. , déposées sous couvert d'une feuille de

## 2. Les modifications ont entraîné l'annulation

de la description, pages

des revendications, n°

des dessins, feuilles / fig.

3.  Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué dans le cadre supplémentaire (Règle 70.2 c)).

#### 4 Observations complémentaires, le cas échéant :

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

V. Déclaration motivée selon l'article 35.2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle ; citations et explications à l'appui de cette déclaration

## 1. Déclaration

Nouveauté	Revendications	1-15	OUI
	Revendications		NON
Activité inventive	Revendications	1-15	OUI
	Revendications		NON
Possibilité d'application industrielle	Revendications	1-15	OUI
	Revendications		NON

## 2. Citations et Explications

Le film défini par la nouvelle revendication principale n'est pas divulgué dans l'art antérieur. En particulier le film n'est pas compris dans l'état de la technique comprenant les films comportant une couche photopolymérisable, ces couches contenant essentiellement un photoinitiateur. La présence d'un photoinitiateur empêcherait l'utilisation en tant que film imprimable au moyen d'encre UV.

Le problème à résoudre concerne l'adhérence insuffisante de l'encre durcie par rayonnement sur un support quelconque en particulier en plastique. La solution du problème est obtenue par l'application d'une couche comprenant essentiellement un polymère dispersable dans l'eau et un composé éthyléniquement insaturé sélectionné parmi les acrylates polyfonctionnels résultant de l'estérification d'un polyol par l'acide (méth)acrylique ou des dérivés polyallyliques. Le monomère est capable de réagir avec les composés insaturés de l'encre qui pénètrent dans la couche superficielle. Cette réaction et la réticulation de la couche génèrent le produit résistant final.

Ce problème de l'adhérence déficiente d'une encre photopolymérisable sur un support en plastique et la solution du problème par l'application d'une couche contenant un polymère à base d'acrylates et d'un composé insaturé (l'acide cinnamique) est déjà décrit dans le document D1 état de technique le plus proche. Ce document n'indique pas l'emploi d'une dispersion aqueuse ni l'emploi de monomères sélectionnés parmi les acrylates polyfonctionnels et ou de dérivés polyallyliques. Ni ce document, ni les autres documents de l'état de la technique ne donnent une indication concernant la possibilité d'emploi d'autres monomères pour remplacer l'acide cinnamique et/ou un avantage résultant de l'emploi des dispersions aqueuses dans une méthode pour la réalisation de films imprimés. Les films selon la revendication principale et les procédés de fabrication d'un film imprimé selon la présente revendication indépendante 12

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

sont nouveaux et inventifs regardant l'état de la technique. Les mêmes arguments s'appliquent mutatis mutandis pour les revendications indépendantes 13 à 15.

THIS PAGE IS LEGAL (USPTO)

## TRADE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

RECEIVED

PCT

- 8 - 06 - 1998

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

DEBLED, Thierry  
 UCB, S.A.  
 Dépt. D.T.B.  
 33, rue d'Anderlecht  
 B-1620 Drogenbos  
 BELGIQUE

NOTIFICATION DE L'ENREGISTREMENT  
D'UN CHANGEMENT

(règle 92bis.1 et  
instruction administrative 422 du PCT)

Date d'expédition (jour/mois/année)

25 mai 1998 (25.05.98)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire

30.35.WO

Demande internationale no

PCT/BE97/00008

## NOTIFICATION IMPORTANTE

Date du dépôt international (jour/mois/année)

21 janvier 1997 (21.01.97)

1. Les renseignements suivants étaient enregistrés en ce qui concerne:

le déposant  l'inventeur  le mandataire  le représentant commun

Nom et adresse  
 UCB, S.A.  
 Avenue Louise 326  
 B-1050 Bruxelles  
 BELGIQUE

Nationalité (nom de l'Etat)	Domicile (nom de l'Etat)
BE	BE
no de téléphone	
no de télécopieur	
no de télécopieur	

2. Le Bureau international notifie au déposant que le changement indiqué ci-après a été enregistré en ce qui concerne:

la personne  le nom  l'adresse  la nationalité  le domicile

Nom et adresse  
 UCB, S.A.  
 Allée de la Recherche 60  
 B-1070 Bruxelles  
 BELGIQUE

Nationalité (nom de l'Etat)	Domicile (nom de l'Etat)
BE	BE
no de téléphone	
no de télécopieur	
no de télécopieur	

3. Observations complémentaires, le cas échéant:

4. Une copie de cette notification a été envoyée:

<input checked="" type="checkbox"/> à l'office récepteur	<input type="checkbox"/> aux offices désignés concernés
<input type="checkbox"/> à l'administration chargée de la recherche internationale	<input checked="" type="checkbox"/> aux offices élus concernés
<input type="checkbox"/> à l'administration chargée de l'examen préliminaire international	<input type="checkbox"/> autre destinataire:

Bureau international de l'OMPI  
 34, chemin des Colombettes  
 1211 Genève 20, Suisse

no de télécopieur (41-22) 740.14.35

Fonctionnaire autorisé:

S. De Michiel

no de téléphone (41-22) 338.83.38

Enclosure F



THIS PAGE BLANK (USPTO)

## TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

## PCT

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire 30.35.W0	POUR SUITE voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après A DONNER	
Demande internationale n° PCT/BE 97/00008	Date du dépôt international (jour/mois/année) 21/01/1997	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) 25/01/1996
Déposant UCB, S.A. et al.		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 3 feuilles.

Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1.  Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).
2.  Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).
3.  La demande internationale contient la divulgation d'un listage de séquence de nucléotides ou d'acides aminés et la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage de séquence
  - déposé avec la demande internationale
  - fourni par le déposant séparément de la demande internationale
    - sans être accompagnée d'une déclaration selon laquelle il n'inclut pas d'éléments allant au-delà de la divulgation faite dans la demande internationale telle qu'elle a été déposée.
  - transcrit par l'administration
4. En ce qui concerne le titre,  le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.
  - Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:
5. En ce qui concerne l'abrégé,
  - le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant
  - le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.
6. La figure des dessins à publier avec l'abrégé est la suivante:
 

Figure n° —

  - suggérée par le déposant.
  - parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.
  - parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

Aucune des figures n'est à publier.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/BE 97/00008

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 B41M1/30 B41M7/00 B41M5/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 B41M G03F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 1 381 607 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 22 Mars 1965 voir le document en entier ---	1,2,4,5, 7,9-11
X	EP 0 410 051 A (TOMOEGAWA PAPER CO LTD) 30 Janvier 1991 voir le document en entier ---	12,13
X	US 3 552 986 A (BASSEMIR ROBERT W ET AL) 5 Janvier 1971 voir colonne 4, ligne 66 - colonne 5, ligne 4 ---	12,13

 Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

## \* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

1

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

6 Mai 1997

04.06.97

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Rasschaert, A

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

10 22 2011

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 4 564 580 A (ICHIMURA KUNIHIRO ET AL) 14 Janvier 1986 * abstract* voir colonne 6, ligne 25 - ligne 28 voir colonne 8, ligne 57 - ligne 61 voir colonne 10, ligne 20 ----	1
A	EP 0 142 331 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD) 22 Mai 1985 voir le document en entier ----	6
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 098 (M-680), 31 Mars 1988 & JP 62 233294 A (NIPPON KOGAKU KK), 13 Octobre 1987, voir abrégé ----	13,14
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 177 (M-818), 26 Avril 1989 & JP 01 005887 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD), 10 Janvier 1989, voir abrégé ----	13,14
A	DE 41 32 484 C (GLUNZ A.G.) 18 Février 1993 voir le document en entier -----	13,14

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**